

# METALLIEN LIUKOISUUS MUSTALIUSKEPITOISEN TURPEENOTTOALUEEN MAASSA

Mirva Kauppinen

Maisterintutkielma

Helsingin yliopisto

Elintarvike- ja ympäristötieteiden laitos

Maaperä- ja ympäristötiede

Helsinki 2015

## Esipuhe

Tämä pro gradu -tutkielma on tehty Helsingin yliopiston Elintarvike- ja ympäristötieteiden laitoksella maaperä- ja ympäristötieteen pääaineeseen vuosina 2013-2015. Opinnäytetyö on osa suurempaa tutkimusprojektia, jossa on useiden vuosien ajan kartoitettu mustaliuskepitoisen entisen turpeenottoalueen maaperän tilaa.

Haluan erityisesti kiittää Suoviljelysyhdistys ry:tä tutkielman tekoon saamastani rahoituksesta. Kiitokset myös Agronomi Pekka Tahvanaiselle siitä, että olemme saaneet käyttää hänen omistamaansa peltoa tutkimuksen tekemiseen. Haluan kiittää työni ohjaajaa maaperä- ja ympäristötieteen professoria Markku Yli-Hallaa kannustavasta ja ammattitaitoisesta ohjauksesta. Kiitoksen ansaitsevat myös lukuiset yliopistolla minua työskentelyni eri vaiheissa tukeneet ja auttaneet henkilöt. Erityiskiitokset tutkimusteknikko Miia Collanderille, yliopistonlehtori Sanna Kanervalle, sekä lukuisille opiskelutovereilleni.

Lopuksi haluan vielä muistaa suurella lämmöllä perhettäni ja ystäviäni, jotka ovat antaneet minulle tärkeitä neuvoja ja kannustusta työskentelyn kaikissa vaiheissa. Apunne on ollut korvaamatonta.

Helsingissä kesäkuussa 2015

Mirva Kauppinen

Tiedekunta/Osasto — Fakultet/Sektion — Faculty <b>Maatalous-metsätieteellinen tiedekunta</b>		Laitos — Institution — Department <b>Elintarvike- ja ympäristötieteiden laitos</b>	
Tekijä — Författare — Author <b>Mirva Sari Johanna Kauppinen</b>			
Työn nimi — Arbetets titel — Title <b>Metallien liukoisuus mustaliuskepitoisen turpeenottoalueen maassa</b>			
Oppiaine — Läroämne — Subject <b>Maaperä- ja ympäristötiede</b>			
Työn laji — Arbetets art — Level <b>Masteritutkielma</b>		Aika — Datum — Month and year <b>Kesäkuu 2015</b>	Sivumäärä — Sidoantal — Number of pages <b>52 s. + 6 liites.</b>
Tiivistelmä — Referat — Abstract <p>Tässä tutkimuksessa tarkasteltiin mustaliuskepitoisen maaperän metallipitoisuuksia ja turpeenoton vaikutusta metallien liukoisuuteen. Tutkimusalue oli Joensuun Pyhäselässä sijaitseva jo turvetuotannosta poistunut Pärnänsuo, jolla harjoitettiin turvetuotantoa vuosina 1975-2005. Pärnänsuon kallioperässä on mustaliusketta (FeS<sub>2</sub>), minkä hapettumisen seurauksena alueen maaperä on happamoitunut. Suon ojittaminen ja turvekerroksen poistaminen mahdollistaa mustaliuskeen hapettumisen. Alueelta kerättiin maa- ja kasvinäytteitä kesällä 2013 ja niistä analysoitiin useita metalleja (Fe, Cu, Cd, Ni, Cr, Zn, Mn) sekä kasviaineksen koostumusta kuvaavia ravinteita (Ca, P, K). Metallien liukoisuutta ja jakautumista maan eri komponentteihin tutkittiin peräkkäisten uuttojen menetelmällä, jossa uuttoliuokset olivat: 1) etikkahappo, 2) hydroksyyliammoniumkloridi, 3) vetyperoksidi + ammoniumasetaatti, 4) kuningasvesi. Kyseistä uuttomenetelmää ei ole tiettävästi ennen käytetty turvemaanäytteille.</p> <p>Tutkimuksen tulokset osoittivat menetelmän soveltuvan myös turvemaille. Tätä tukee muun muassa havainto siitä, että orgaanisen aineksen sitomaksi luonnehditut metallien fraktiot olivat pieniä kivennäismaan syvemmissä kerroksissa, joissa orgaanista ainesta ei juuri esiintynyt, eikä vastaavasti kuningasvesiuuttoisia, maan mineraaliainekseen sitoutuneita metallien muotoja juuri esiintynyt turvekerroksesta otetuissa näytteissä.</p> <p>Pärnänsuon timoteinäytteiden ravinne- ja metallipitoisuudet olivat jonkin verran alhaisempia kuin tyypillisessä kasvustossa. Etenkin sinkkipitoisuudet olivat huomattavan pieniä ja lähellä puutosrajaa. Kivennäismaan pinnalla oleva turvekerros laski timoteissa esiintyvän kuparin, sinkin ja nikkelin pitoisuuksia ja puolestaan nosti kalsiumin, raudan ja mangaanin pitoisuuksia.</p> <p>Maan metallien mobilisoituminen mineraalirakenteista muihin fraktioihin lisääntyi liikuttaessa maan syvemmistä kerroksista kohti pintaa. Metalleja kertyi erityisesti turpeen ja kivennäismaan rajalle. Tämä antoi tukea hypoteesille, jonka mukaan turpeenoton lisäämä maan happamoituminen lisäisi metallien liukoisuutta.</p> <p>Turvetuotannon piiristä poistuneiden alueiden maaperän tilan kartoittaminen on tärkeää ennen niiden maatalouskäyttöön ottoa. Viljelymaan ravinnetalouden, sadon laadun ja pellon vesistövaikutusten tunteminen mahdollistaa alueen tehokkaan kunnostamisen maataloudellisesta, ympäristönsuojelullisesta sekä ekonomisesta näkökulmasta. Entisen turpeenottoalueen maaperän mustaliuskepitoisen pohjamaan aiheuttaman ympäristöriskin tunnistaminen ja huomioonottaminen on tärkeää alueen jälkikäyttöä suunniteltaessa.</p>			
Avainsanat — Nyckelord — Keywords <b>Turve, turpeenotto, metalli, mustaliuske, happamat sulfaattimaat</b>			
Säilytyspaikka — Förvaringsställe — Where deposited <b>Maaperä- ja ympäristötieteen osaston käsikirjasto</b>			
Muita tietoja — Övriga uppgifter — Further information <b>Ohjaaja: Markku Yli-Halla</b>			

# Sisällysluettelo

1. Johdanto .....	5
2. Raskasmetallien ja ravinteiden sitoutuminen maahan .....	6
3. Turve ja turvemaat .....	8
3.1 Turpeenoton ympäristövaikutukset .....	10
4. Mustaliuske ja sen ominaisuudet .....	11
5. Erilaisten metallimuotojen määrittäminen maaperästä .....	14
6. Tutkimuksen tarkoitus .....	16
6.1 Tutkimuskysymykset ja hypoteesit .....	17
7. Aineisto ja menetelmät .....	17
7.1 Näytteet ja niiden ominaisuudet .....	17
7.2 Kasvianalyysi .....	20
7.3 Maanäytteiden analyysit .....	22
7.3.1 Peräkkäinen uutto .....	22
7.3.2. Semitotaalianalyysit .....	25
7.3.3. Vesiuutto .....	25
7.3.4. Laadunvalvonta .....	25
7.3.5 Tilastolliset menetelmät .....	27
8 Tulokset .....	27
8.1 Laadunvalvonta .....	27
8.2 Kasvianalyysin tulokset .....	29
8.3 Maanäytteiden peräkkäinen uutto .....	30
Rauta .....	30
Kadmium .....	31
Kromi .....	32
Mangaani .....	32
Kupari .....	33
Nikkeli .....	34
Sinkki .....	35
Peräkkäisen uuton tulokset .....	36
8.4 Maanäytteiden semitotaalipitoisuudet .....	37
8.5 Maanäytteiden vesiuuttoiset metallit .....	38
9. Tulosten tarkastelu .....	40
9.1 Työskentelyn laatu .....	40
9.2 Tutkimuskysymykset ja hypoteesit .....	40

9.3. Metallien fraktiot.....	44
9.4. Maan semitotaalipitoisuudet .....	45
10. Johtopäätökset .....	47
11. Lähdeluettelo .....	49
Liite 1: Timoteinäytteiden mittaustulokset .....	53
Liite 2: Maanäytteiden peräkkäisen uuton mittaustulokset .....	54
Liite 3: Semitotaalipitoisuudet ja fraktioiden summat.....	56
Liite 4: Maan vesiuton mittaustulokset.....	58

## 1. Johdanto

Maaperän metallipitoisuuksien ja niiden esiintymismuotojen tunteminen on tärkeää alueen käyttökelpoisuutta ja ympäristöriskiä arvioitaessa. Maaperän kunto vaikuttaa paitsi viljelykasvien sadonmuodostukseen ja kasvuston ravitsemukselliseen arvoon, myös alueen pinta- ja pohjavesien laatuun. Raskasmetalleja esiintyy laajalti ympäristössämme. Maa- ja kallioperän lisäksi niitä on mm. kasveissa, eläimissä, veteen liuenneena, suoloina tai kaasuina. Raskasmetalleiksi määritellään sellaiset metallit, joiden tiheys on yli  $5 \text{ g cm}^{-3}$ . Näitä ovat mm. elohopea (Hg), kadmium (Cd), kromi (Cr), kupari (Cu), nikkeli (Ni), lyijy (Pb) ja sinkki (Zn). Vaikka monet raskasmetallit ovat myrkyllisiä, ovat useat niistä myös tärkeitä hivenaineita eläville organismeille, esimerkiksi kupari, sinkki ja rauta. Rauta toimii lisäksi maassa tärkeänä sorptiokomponenttina ja sen saostumat ovat usein helposti nähtävissä maassa. Raskasmetalleihin lukeutuva kadmium on myrkyllinen sekä eläimille että ihmisille jo hyvin pieninä pitoisuuksina. Pysyvyytensä vuoksi kadmiumin aiheuttama terveysriski on huomattava, vaikka ravinnossa esiintyvistä pitoisuuksista imeytyisi vain muutama prosentti.

Maan syntymateriaalilla on merkittävä vaikutus metallien esiintymiseen. Peltomailla tavatut pitoisuudet saattavat olla lähtöisin esimerkiksi puhdistamolietteestä, lannasta, fosfaattilannoitteista tai ihmistoiminnan seurauksena aiheutuvasta ilmakehästä tulevasta laskeumasta (Kabata-Pendias 2010). Haitallisia raskasmetalleja voi esiintyä lannoitusaineissa epäpuhtautena, esimerkiksi kadmiumia fosforilannoitteiden raaka-aineissa. Raskasmetallien luontaiset pitoisuudet ympäristössä ovat kuitenkin yleensä pieniä, mutta niiden määrä voi kasvaa ihmistoiminnan seurauksena. Metallien aiheuttamaa riskiä lisää niiden pysyvyys ympäristössä ja rikastuminen ravintoketjussa (Roitto & Galambosi 2005).

Useat metallit esiintyvät happamissa olosuhteissa liukoisina, eli eliöille käyttökelpoisina, mikä lisää niiden kasveihin ja muihin organismeihin kohdistamaa riskiä (Nystrand & Österholm 2013). Entisen Litorinameren peittämien mustaliuskepitoisten alueiden happamilla sulfaattimailla pH voi olla laskenut hapettumisen seurauksena jopa alle neljän (Hadzic ym. 2014). Mustaliuskeet ovat herkkiä rapautumiselle ja voivat aiheuttaa hapettuessaan maaperän ja vesien happamoitumista. Maaperän happamoituminen lisää puolestaan sen silikaattirakenteen rapautumista, jonka seurauksena vapautuu suuria määriä vesistöihin liukenevia alumiini-ioneja. Tämä johtaa jokivesien pH:n laskuun, erityisesti tulvien aikana (Erviö & Palko 1984). Sulfidien hapettumisen seurauksena alueiden valumavesien pH on alhainen, sähkönjohtavuus suuri ja liukoisten metallien pitoisuudet korkeita. Happamilla sulfaattimailla sijaitsevien vesistöjen pH on ajoittain alle 5 ja

sähkönjohtavuus yli 20 mS/m, kun muilla mailla purojen veden pH on tyypillisesti noin 6 ja sähkönjohtavuus alle 5 mS/m (Österholm & Åström 2008). Sähkönjohtavuuden suuruus kuvastaa veden liukoisten ionien määrää. Happamilla sulfaattimailla sen avulla voidaan arvioida veden sulfaatin ja tiettyjen metallien pitoisuuksia (esim. Al, Cd, Co, Mn, Ni ja Zn) (Hadzic ym. 2014). Happamien sulfaattimaiden aiheuttaman vesistöjen happamoitumisen ja metallikuormituksen katsotaan olevan yksi Suomen merkittävistä ympäristöongelmista (Öster 2012). Näillä mailla tapahtuva turvetuotanto, metsätalous ja muu maankäyttö lisäävät entisestään vesistöihin kohdistuvaa kuormitusta (Hadzic ym. 2014).

## 2. Raskasmetallien ja ravinteiden sitoutuminen maahan

Monet raskasmetallit luetaan jaksollisessa järjestelmässä siirtymäalkuaineisiin, joille ominaista on se, että ne voivat esiintyä yhdisteissä useammilla hapetusluvuilla. Ne voivat pidäytyä maahan spesifisesti hydratoituneiden Fe-, Al- ja Mn-oksidiin pinnoille. Useat raskasmetalleista esiintyvät maan pH-alueella osittain hydrolysoituneena. Tämä tarkoittaa sitä, että ne esiintyvät paitsi  $M^{2+}$  -ioneina myös  $MOH^+$  muotoisina ( $M$  = metalli), joiden suhteellinen osuus kasvaa maan pH:n noustessa:



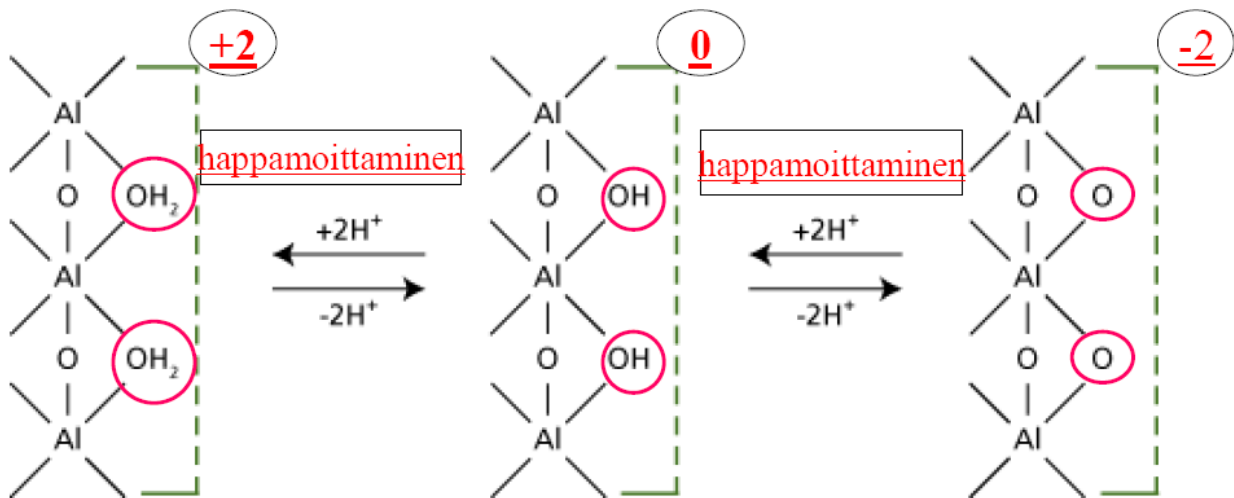
Tavallisimpien raskasmetallien taipumus spesifiseen sitoutumiseen kasvaa seuraavasti ( $pK_1$  arvo suluissa):



Yhtälön (2) suluissa esitetty  $pK_1$  kuvaa reaktion (1) hydrolyysivakion  $K_1$  negatiivista logaritmia ja osoittaa pH:n, jossa puolet metallista esiintyy  $M^{2+}$ - ja puolet  $MOH^+$ -muodossa. Luettelossa (2) esitetyistä raskasmetalleista kaikkein heikoimmin spesifisesti sitoutuu kadmium, minkä vuoksi myös sen aiheuttaa ympäristöriski on suurin. Elohopea puolestaan kiinnittyy maan oksidipinnoille hyvin alhaisessakin pH:ssa.

Maan oksidipinnoilla esiintyy variaabelia eli pH:sta riippuvaa varausta, joka vaikuttaa niiden kykyyn sitoa metalleja (Kuva 1). Pintavarauksen muuttuu happamoitumisen seurauksena yhä positiivisempaan suuntaan, minkä seurauksena positiivisesti varautuneiden metallikationien

sitoutuminen heikkenee. Kalkituksella voidaan yleensä vähentää metallien liukoisuutta ja siten kasveissa esiintyviä pitoisuuksia.



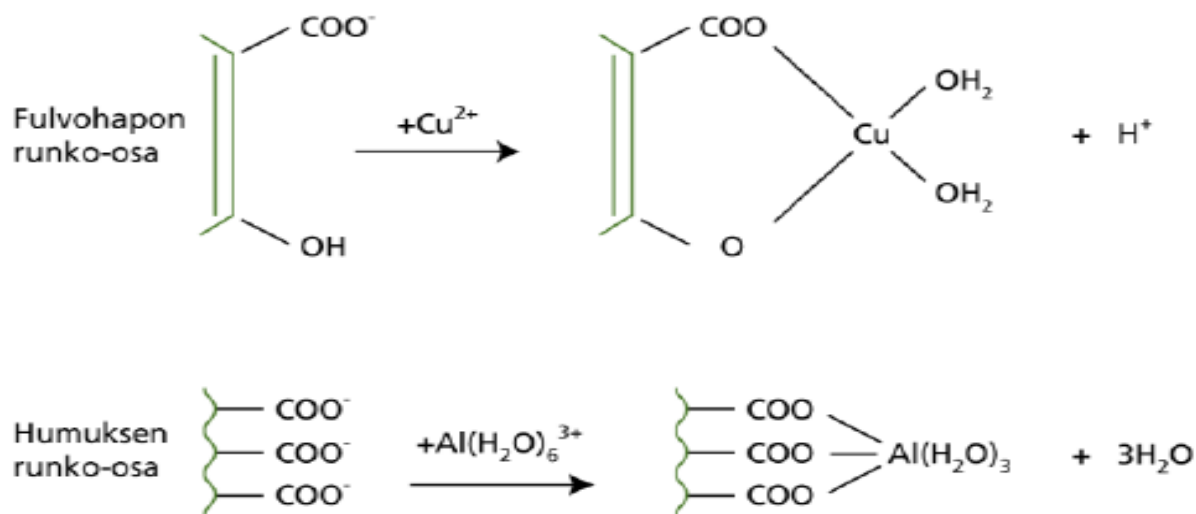
Kuva 1: Maan pH:n vaikutus alumiinioksidin pinnan varaukseen.

Metallien kulkeutumista maassa säätelevät useat kemialliset ja fysikaaliset prosessit. Vertailemalla maan eri syvyyksillä esiintyvien alkuaineiden pitoisuuksia voidaan arvioida niiden liikkumista ja rikastumista maassa (Mäkelä-Kurto ym. 2007a). On kuitenkin syytä muistaa, että alkuainepitoisuudet vaihtelevat luontaisesti eri maalajien välillä, minkä vuoksi maaprofiilin eri syvyyksissä esiintyy usein myös eroja. Esimerkiksi savimaan pitoisuudet ovat lähtökohtaisesti hietamaata suurempia. Mobilisoitumisen tehokkuuteen vaikuttavat alkuaineen kemiallisen luonteen lisäksi useat maaperän ominaisuudet. Sitoutuminen kiintoainekseen vähentää metallien liikkumista, sillä vesi toimii niiden pääasiallisena kuljettajana maaperässä. Metallien liukoisuuden lisääntyessä myös niiden mobilisoituminen lisääntyy. Maaperän happamuudella on merkittävä vaikutus sen pinnoilla tapahtuvaan sorptioon. Useat raskasmetallit, kuten kadmium, kromi, kupari ja nikkeli, sitoutuvat voimakkaimmin maahan neutraaleissa tai emäksisissä olosuhteissa, mutta muuttuvat maan pH:n laskiessa liukoiseen muotoon. Metallien mobilisoitumisen lisääntyminen happamissa olosuhteissa johtuu osin maan oksidi- ja hydroksidipintojen varauksessa tapahtuvista muutoksista.

Myös orgaaninen aines sitoo raskasmetalleja kompleksiyhdisteiksi ja siten vähentää niiden liukoisuutta. Näiden metallikompleksien stabiilius on kuitenkin riippuvainen orgaanisen aineksen laadusta ja maan pH:sta. Orgaanisesta aineksesta tehokkaimmin metalleja sitovat runsaasti funktionaalisia ryhmiä sisältävät yhdisteet, kuten humiini ja fulvohapot. Suuren orgaanisen aineksen pitoisuuden omaava turve pidättää osan läpivirtaavasta nesteestä ja siihen liuenneista yhdisteistä (Iivonen 2008). Sen sitomiskyky on riippuvainen useista erilaisista kemiallisista reaktioista, kuten pinnan adsorptiosta, ioninvaihdosta ja kompleksien muodostamisesta (Brown



ym. 2000). Turvepartikkelit omaavat negatiivisen pintavarauksen, minkä avulla ne pystyvät sitomaan positiivisesti varautuneita kationeita, kuten kasvinravinteita, raskasmetalleja, torjunta-aineita, liuottimia tai proteiineja. Kationin koko ja valenssi vaikuttavat sen sitoutumislujuuteen. Korkeamman valenssit omaavat kationit sitoutuvat pintaan voimakkaammin, minkä vuoksi kolmenarvoiset kationit kuten rauta ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ja alumiini ( $\text{Al}^{3+}$ ) sitoutuvat turpeen pintaan voimakkaammin kuin kahdenarvoiset kalsium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) ja magnesium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) tai yhdenarvoinen kalium ( $\text{K}^+$ ) (Puustjärvi 1973). Turve pystyy pidättämään myös muun muassa kuparia, kadmiumia, nikkeliä, sinkkiä, elohopeaa, kromia ja lyijyä. Optimaalinen pH-alue metallikationien sitomiseen on 3,5 – 6,5 (Brown ym. 2000). Pinta-adsorption ohella turpeen pinnalla tapahtuu ioninvaihtoa ja kompleksoitumista. Ioninvaihto turpeessa perustuu muun muassa humus- ja fulvohappojen kykyyn sitoa metalleja (Ho ym. 1995). Kompleksoitumisessa muodostuu kelaatteja ja muita kompleksoituneita rakenteita turpeen metallin reagoiessa orgaanisen aineksen kahden tai useamman humus- tai fulvohapon funktionaalisen ryhmän kanssa (Brown ym. 2000) (Kuva 2). Muodostuneiden kelaattien pysyvyys riippuu maan pH:sta. Happamuuden lisääntyessä metallikompleksit alkavat hajota, ja metalleja vapautuu liukoiseen muotoon. Eri metallikompleksien stabiiliudessa on kuitenkin eroja. Tietyt metallit, esim. elohopea, muodostavat varsin pysyviä komplekseja, kun taas kadmiumin kompleksit hajoavat herkästi pH:n laskiessa (Yhtälö 2).



Kuva 2: Kuparin ja alumiinikompleksin sitoutuminen orgaanisen aineksen fulvohappoihin ja humukseen.

### 3. Turve ja turvemaat

Suomi on lukuisten soiden maa. Soiden voidaan katsoa olevan yksi olennainen osa suomalaista maisemaa. Maapinta-alastamme noin kolmannes eli likimain 10 miljoonaa hehtaaria on suoalueiden peittämää (Iivonen 2008, Lauhanen ja Laurila 2007). Suot ovat turvetta muodostavien kasvien vallitsemaa kosteikkokasviyhdyskuntaa, joilla syntyvää turvetta voidaan pitää yhtenä

tärkeimmistä luonnonvaroitamme. Maamme kokonaisturvemäärän on kartoitettu olevan 69,3 mrd suo-m<sup>3</sup>, mikä tarkoittaa turpeen kuiva-aine määränä 6,3 mrd. tonnia (Virtanen 2011). Näistä varoista suurin osa esiintyy Pohjois-Suomen alueella. Ilmakehän ja suon välillä on käynnissä jatkuva molempiin suuntiin tapahtuva hiilidioksidin (CO<sub>2</sub>) vaihto. Fotosynteesi sitoo hiilidioksidia muodostaen orgaanista ainesta, mutta samanaikaisesti toimiva orgaanisen aineksen hapellinen hajotus palauttaa siitä valtaosan takaisin ilmakehään. Soilla esiintyvä turve on eloperäinen maalaji, jota syntyy ja kerrostuu siellä vallitsevissa hyvin kosteissa oloissa kuolleiden kasvien osien maatuessa. Nämä kasvinosat sisältävät selluloosaa, hemiselluloosaa, ligniiniä, proteiineja, vahoja, hartseja ja humusaineita, minkä ansioista turve on rakenteeltaan varsin moninainen maalaji. Turpeen humusmolekyylit ovat suuria polymeerejä, jotka sisältävät lukuisia erilaisia funktionaalisia ryhmiä, kuten hydroksyyli-, amino- ja karboksyyli-ryhmiä. Maatuessaan turpeen rakenne muuttuu siten, että hiili-, humushappo-, fulvohappo- ja humiini- pitoisuudet kasvavat ja selluloosa-, hemiselluloosa- ja ligniini- pitoisuudet laskevat.

Turpeen ainutlaatuisten fysikaalisten, kemiallisten ja biologisten ominaisuuksien vuoksi sen käyttömahdollisuudet ovat laajat. Suomessa turvetuotantoon teknisesti soveltuvia alueita on kuitenkin vain noin 13 % maamme suoralasta (Virtanen 2011). Kasvualustana toimimisen lisäksi turpeen yksi tunnetuimmista ja määrältään suurimmista käyttömuodoista on energiantuotannossa käytetty polttoturve. Suomessa käytetystä turpeesta yli 90 % hyödynnetään energialähteenä (Virtanen 2011). Parhaiten energiantuotantoon soveltuu hyvin maatunut, tumma rahkaturve (Lauhanen ja Laurila 2007). Suoalueen turvetuotantoa harjoitetaan yleensä 15-30 vuotta, minkä jälkeen alue poistetaan turvetuotannosta muiden maankäyttömuotojen piiriin (Iivonen 2008). Jälkikäytöllä pyritään saamaan alueelle jälleen kasvillisuutta, joka maisemoi tuotannosta poistunutta aluetta sekä estää ravinteiden ja kiintoaineen huuhtoutumista vesistöihin. Kasvillisuus toimii myös hiilen nieluna sitoen ilman hiilidioksidia tehokkaasti.

Turpeen uusiutuvuudesta on esitetty eriäviä näkökulmia. EU:n päätöksen mukaan turvetta ei luokitella uusiutuvaksi luonnonvaraksi, vaan se rinnastetaan fossiilisiin polttoaineisiin. Suomessa turve on kuitenkin määritelty hitaasti uusiutuvaksi biomassapolttoaineeksi. Täällä käytettävää turvetta voidaan kuitenkin myös ajatella fossiiliseksi, sillä se on keskimäärin noin 2500 – 3000 vuotta vanhaa. Fossiilisuuuteen viittaa myös se, että turpeen hyödyntämiskelpoiset varat loppunevat nykyisellä käytöllä aikanaan. Turpeen uusiutuvuutta tukee puolestaan se, että käytöstä poistettu turpeenottoalue voidaan soistaa uudelleen (Virtanen 2011).

### 3.1 Turpeenoton ympäristövaikutukset

Runsaasti orgaanista ainesta sisältävä turve vaikuttaa positiivisesti maan kasvukuntoon. Pitkälle hajonneen humuksen määrällä on edullinen vaikutus maan eliötoimintaan ja fysikaaliseen rakenteeseen, sekä kasvien vesi- ja ravinnetalouteen. Suomen peltomaissa on usein kasvukunnon kannalta liian vähän humusta johtuen intensiivisestä viljelystä ja karjanlannan käytön vähentämisestä (Rajala 2004). Maan orgaanisen aineksen lisäys vähentää eroosiota vaikuttamalla positiivisesti maan mururakenteeseen ja kuohkeuteen. Samalla ravinteiden ja metallien huuhtoutuminen karkeista maista vähenee (Iivonen 2008). Turve on osoittautunut karjanlantaa ja olkea paremmaksi maan humuspitoisuuden lisääjäksi (Erviö & Talvitie 1995). Pitkälle maatuneella turpeella on voimakkain maanparannusvaikutus. Turpeen edullinen vaikutus kasvien satotasoihin Suomessa on osoitettu muun muassa viljoilla (Erviö & Talvitie 1995).

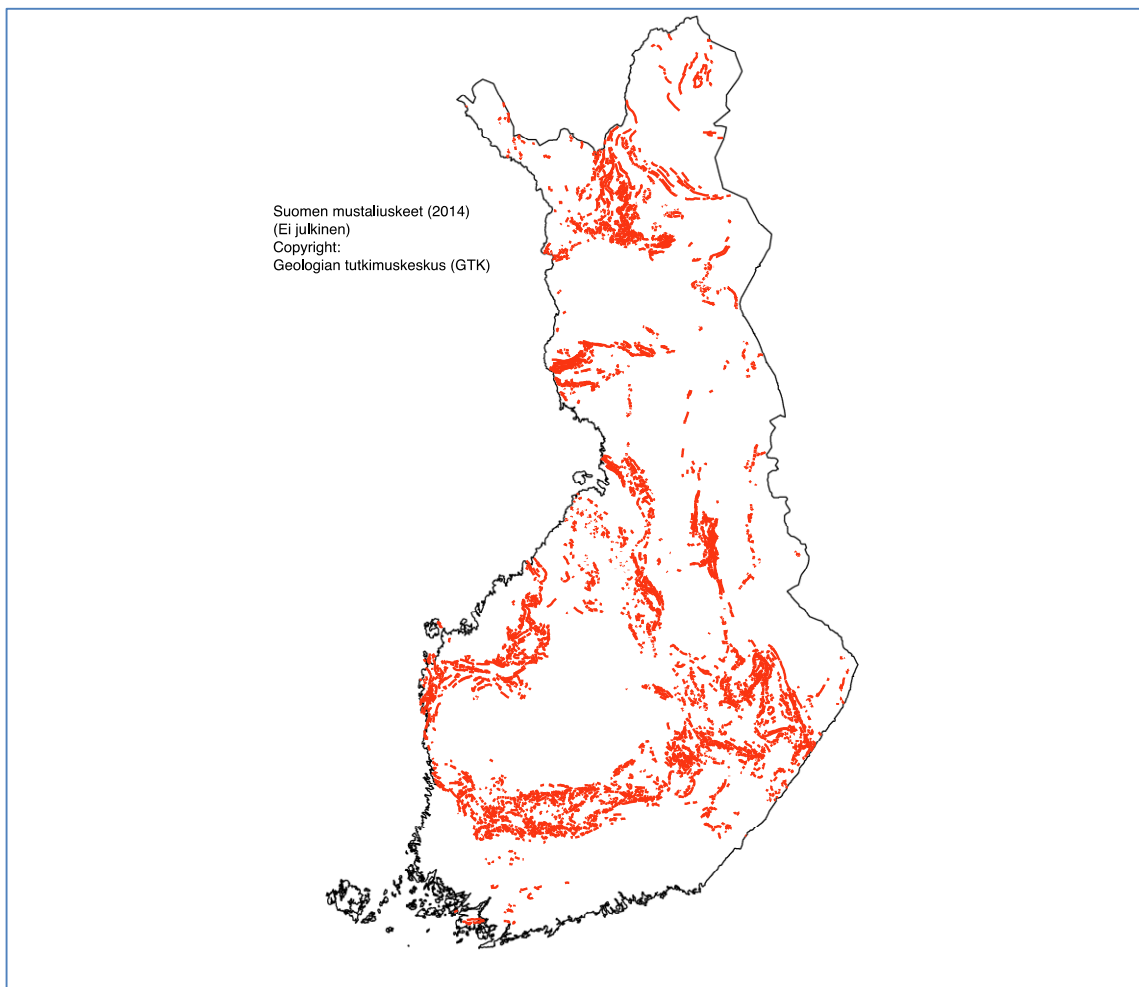
Turpeenoton piiriin Suomessa kuuluu nykyisin noin 60 000 hehtaaria, joista 44 000 hehtaaria poistunee tuotannosta vuoteen 2020 mennessä (Paappanen ym. 2005). Tämän jälkeen alue otetaan usein maatalouskäyttöön ja sille pyritään jälleen saamaan kasvillisuutta. Turvevarojen käytön ympäristövaikutuksista puhuttaessa tarkoitetaan usein turpeenoton aiheuttamia vesistöihin kohdistuvia haitallisia vaikutuksia, jotka ovat muihin elinkeinoin verratuna vähäisiä, mutta saattavat olla paikallisesti merkittäviä. Vesistöihin kohdistuu pistemäistä kiintoaine-, humus- ja ravinnekuormitusta, jonka suuruus vaihtelee suosta, vuodesta ja vuodenajasta riippuen. Typpi, fosfori ja rauta ovat vesistökuormituksen kannalta tärkeimmät turvetuotantoalueilta huuhtoutuvat ravinteet (Iivonen 2008). Huuhtoutuminen on tyypillisesti suurinta sateiden ja tulvien aikana. Fosfori, joka huuhtoutuu vesiin kiintoainekseen sitoutuneena, esiintyy usein ravinneminimitekijänä suomalaisissa järvissä, minkä vuoksi sen pitoisuuden kasvu johtaa vesistöjen perustuotannon kasvuun ja edelleen rehevöitymiseen. Fosforin rinnalla vesistöjen tuotannon kasvua lisää myös typen huuhtoutuminen. Typpi esiintyy suomalaisissa järvissä minimiravinteena erityisesti alueilla, jossa vesistön fosforipitoisuus on suuri. Vesistöjen rehevöityminen johtaa usein sen käyttöarvon laskuun. Kasvillisuudessa ja kalakannoissa tapahtuu muutoksia, vesistön pohja liettyy ja veden laatu heikkenee sen väri ja haju muutosten seurauksena (Iivonen 2008).

Turpeenotolla voi olla merkittäviä vaikutuksia myös alueen maaperän ympäristölliseen ja kasviraivitusmuokkaukseen tilaan, erityisesti mustaliuskepitoisilla alueilla, joilla turpeen rikkipitoisuus säätelee suon käyttökelpoisuutta turvetuotannossa. Mustaliusketta esiintyy yleensä noin 20 metrin levyisinä vyöhykkeinä eri puolilla Suomea (Herranen 2010). Soilla vallitsevilla hapettomissa olosuhteissa turpeen rikki (S) esiintyy pääosin sulfideina ( $S^{2-}$ ). Olosuhteiden muuttuessa aerobiseksi sulfidit hapettuvat liukoisiksi ja liikkuviksi sulfaateiksi ( $SO_4^{2-}$ ) ja samalla

vapautuu  $H^+$ -ioneja ja maan pH laskee. Vastaavasti olosuhteiden muuttuessa hapettomiksi sulfaatit voivat pelkistyä sulfideiksi. Suon kuivattaminen ja turpeenotto muuttavat tyypillisesti maaperän olosuhteita aerobisempaan suuntaan ja siten vaikuttavat sen happamuuteen sulfidipitoisilla alueilla. Suurimmillaan rikkipitoisuus on yleensä heti turvekerroksen alla (jopa 4,6 %) (Hadzic ym. 2014). Geologian tutkimuskeskuksen (GTK) vuonna 2010 julkaiseman tutkimuksessa suositellaan, että mustaliuskealueiden runsasrikkiset turpeet olisi syytä jättää turvetuotannon ulkopuolelle (Herranen 2010). Herrasen mukaan näillä suoalueilla ojitusta olisi syytä rajoittaa, koska kuivatuksen myötä anaerobisen turvekerroksen muuttuminen aerobiseksi vapauttaa rikin helposti liukenevaan sulfaattimuotoon, mikä aiheuttaa ongelmia alueen maaperälle ja vesistöille. Happamoituminen on todettu heikentävän huomattavasti jokien ja jokisuistojen veden laatua sekä vesiluonnon tilaa erityisesti kevättulvien ja runsaiden sateiden aikana. (Herranen 2010). Lisäksi maan happamuus säätelee useita kemiallisia ja biologisia reaktioita sekä vaikuttaa välillisesti maan fysikaalisiin ominaisuuksiin.

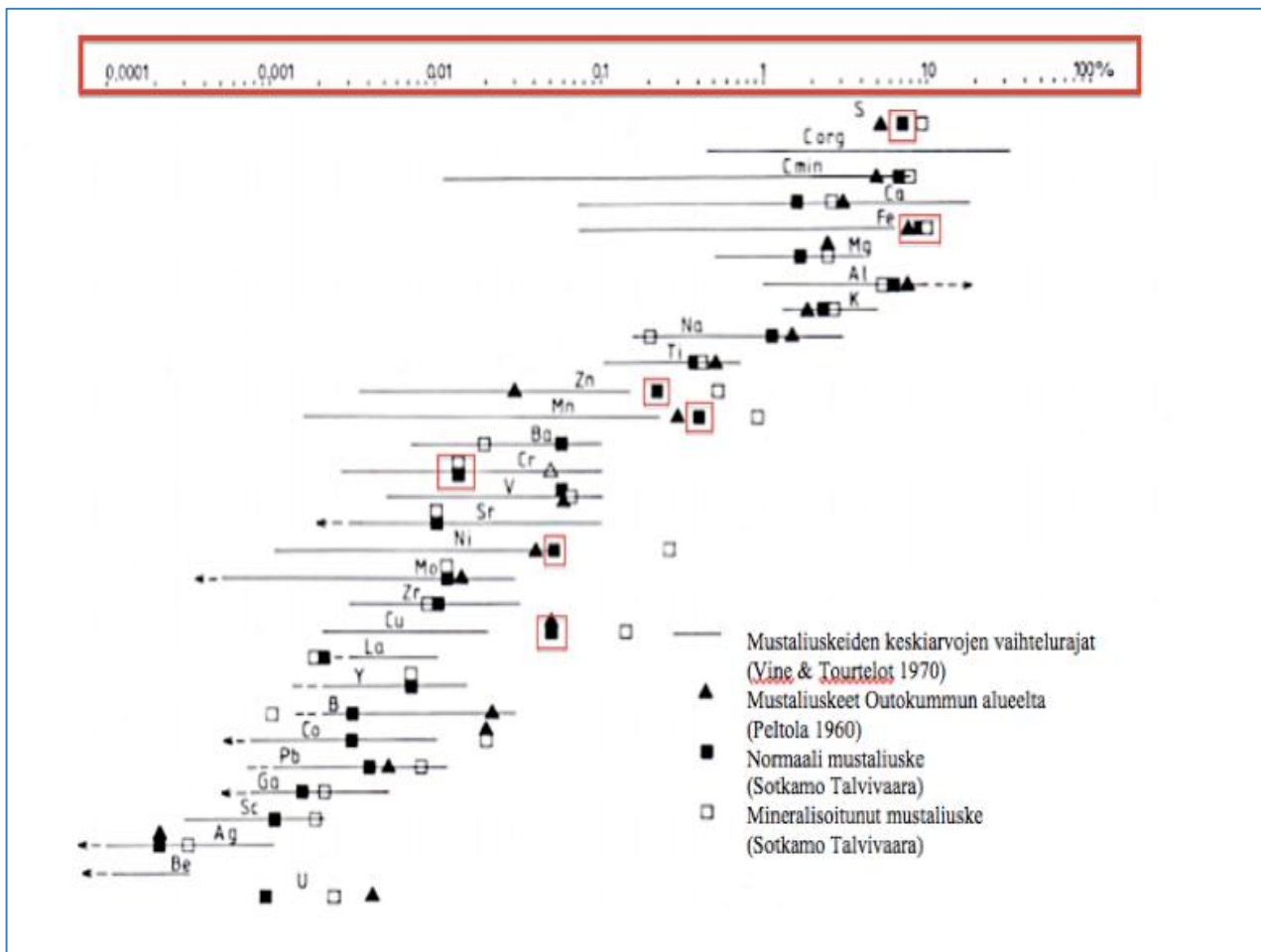
#### 4. Mustaliuske ja sen ominaisuudet

Metamorfiseksi kivilajiksi luokiteltua mustaliusketta syntyy hapettomissa olosuhteissa merenpohjan sedimentissä. Tätä tapahtuu meriveden ja eliöiden sisältämän rikin pelkistyessä sulfidimuotoon mikrobien hapettaessa sedimentin orgaanista ainesta. Suomen mustaliuskeet ovat noin kaksi miljardia vuotta vanhoja (Loukola-Ruskeeniemi 1999). Alhainen pH ja suuri rautapitoisuus ovat tavanomaisia piirteitä happamilla sulfaattimailla (Erviö & Palko 1984). Mustaliuske sisältää grafiittia ja erilaisia kiisuja, joista tyypillisinä esiintyvät rikkikiisu ( $FeS_2$ ) ja kuparikiisu ( $CuFeS_2$ ). Mustaliuskeen esiintyminen on yleistä kallioperämme liuskevyöhykkeellä, esimerkiksi Oulun, Kainuun ja Pohjois-Karjalan seuduilla (Kuva 3). Mustaliuskeen ominaisuudet vaihtelevat niiden koostumuksen ja rakenteen mukaan. Juuan Polvelan mustaliuske sisältää vain 1 % sulfideja, kun tietyissä Vihannin alueen esiintymissä sulfideja on 20 %. Tornion Arpelan ja Kainuu-Outokummun alueiden sulfidipitoisuudet ovat keskimäärin 7 % (Virtanen & Lerssi 2006). Mustaliuskepitoisuus vaikuttaa ravinteiden ja metallien esiintymiseen maassa. Erviö ja Palko (1984) totesivat tutkimuksissaan happamien sulfaattimaiden muokkauskerroksen kalsium- (Ca), kalium- (K) ja fosforipitoisuuksien (P) vastaavan suomalaisten maiden keskimääräisiä pitoisuuksia, mutta niin sanottujen happamien kationien (Fe, Mn, Cu, Zn, Cr ja Co) esiintyvän runsaammin. He myös havaitsivat eloperäisten maiden sisältävän useampia liukoisia ravinteita enemmän verrattuna kivennäismaahan.



Kuva 3: Suomen mustaliuskeet vuonna 2014 (Lähde: Geologian tutkimuskeskus, GTK)

Mustaliuskeet sisältävät runsaasti hiiltä ja rikkiä. Lisäksi niihin saattaa olla rikastunut useita hivenalkuaineita, kuten kuparia, nikkeliä, kadmiumia, vanadiinia, arseenia ja molybdeenia (Kuva 4). Outokumpu-Kainuun mustaliuskealueilla on esiintynyt näiden lisäksi mm. sinkkiä, mangaania, kromia, lyijyä ja booria (Loukola-Ruskeeniemi 1999). Joensuun ympäristössä on havaittu runsaasti rikkiä sisältävien soiden keskittymä, joissa turvekerroksen keskimääräinen rikinpitoisuus on useilla soilla 1,0 – 3,3 % (Herranen 2010). Mustaliuskealueilla tapahtuvissa reaktioissa on havaittu samankaltaisuutta happamien sulfaattimaiden reaktioihin. Näillä mailla tavataan vastaavanlaista sulfidien hapettumisesta aiheutuvaa maan happamoitumista kuin rannikkoseutumme happamilla sulfaattimailla (Yli-Halla ym. 1999). Mustaliuskeet, joiden sulfidipitoisuus on suuri, rapautuvat muita kivilajeja herkemmin, minkä seurauksena ne saattavat lisäävät pintavesien happamoitumista (Loukola-Ruskeeniemi ym. 1993).



Kuva 4: Mustaliuskeiden pää- ja hivenainekoostumus (Kukkonen ym. 1985).

Vedellä kyllästyneessä pohjamaassa mustaliuskeiden sulfidit pysyvät stabiileina. Muutokset maan happitilassa saattavat kuitenkin johtaa näiden rikin muotojen hapettumiseen. Mustaliuskeen rapautuminen aerobisissa olosuhteissa mahdollistaa kivilajin sisältämien sulfidien hapettumisen sulfaatiksi, minkä yhteydessä maahan syntyy rikkihappoa ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Esimerkkinä tästä rikkikiisun hapettuminen rautasulfaatiksi:



Turpeenotto edistää mustaliuskeen hapettumista, sillä tuotanto edellyttää alueen ojittamista, mikä vaikuttaa maan happitalouteen. Ojittaminen suurentaa hapettuneen maakerroksen paksuutta. Suon ottaminen maatalouskäyttöön puolestaan vaatii yleensä tehokasta maan kuivattamista. Tuotantoalueilla ilmenneet happamuus- ja metallikuormitusongelmat ovat syntyneet juuri pääasiassa soiden kuivatuksen ja turpeenoton seurauksena (Hadzic ym. 2014). Turvekerros suojaa sen alla olevaa sulfaattipitoista kivennäismaata hapettumiselta. Tornion kaupunkiin kuuluva Arpelan tuotantoalue on yksi esimerkki tapauksesta, jossa 10 cm paksu turvekerros esti sen alla olevaa sulfidipitoista sedimenttiä hapettumasta (Hadzic ym. 2014). Turpeenottoalueilla, joilla

suojaava kerros on poistettu kauttaaltaan, mustaliusketta sisältävä kivennäismaa on suorassa yhteydessä ilmakehään ja siten erityisen riskialtis sulfidien nopealle hapettumiselle.

Useat metallikaivoksistamme sijaitsevat mustaliuskepitoisella maalla (mm. Outokumpu ja Talvivaara), sillä mustaliuske itsessään sisältää keskimääräistä maata enemmän metalleja. Mustaliuskeen sulfidien hapettuminen johtaa maan happamoitumiseen, joka lisää puolestaan usein metallien helppoliukoisten muotojen osuutta maassa. Alueiden kalkitsemisesta huolimatta viljelykasvien juuret saattavat altistua metalleille, sillä ne yltävät muokkauskerrosta syvemmälle ja joutuvat sen seurauksena kosketuksiin happamoituneen maaperän kanssa.

## **5. Erilaisten metallimuotojen määrittäminen maaperästä**

Maaperän metallien esiintymismuotoja on tutkittu lukuisilla erilaisilla uuttomenetelmillä (Taulukko 1). Uuttoliuoksen valinnalla pystytään vaikuttamaan siihen, minkälaisella mekanismilla maahan sitoutuneita metalleja saadaan uutettua. Metalleja voidaan jakaa erilaisiin fraktioihin peräkkäisellä uuttomenetelmällä. Yleensä pyritään uuttamaan mm. maanesteen liukoisia metalleja, vaihtuvia ja spesifisesti sitoutuneita, orgaaniseen ainekseen sitoutuneita, sekä maan mineraaliainekseen kiinnittyneitä metallien muotoja. Ensin uutetaan metallien helppoliukoisimpia muotoja. Tämän jälkeen maasta pyritään irrottamaan peräkkäisillä uutoilla yhä vaikealiukoisempia fraktiota. Kasvien ravinteenoton kannalta mineraalirakenteisiin kiinnittyneiden metallien merkitys on vähäinen verrattuna muihin fraktioihin. Nämä metallit eivät ole suoraan kasveille käyttökelpoisia, mutta ajan kuluessa ne voivat mobilisoitua helpommin saatavaan muotoon.

Peräkkäisellä uutolla saadaan liuotettua maahan sitoutuneita metalleja tehokkaammin kuin yksittäisillä uutoilla. Tämän vuoksi fraktioiden summa saattaa osoittautua määritettyjä semitotaalipitoisuuksia suuremmaksi. Fraktioinnissa maan käsittelyyn käytetyn kokonaisuuttoajan pituus on yksittäisiä uuttoja pidempi, mikä mahdollistaa metallien perusteellisemmän liukenemisen. Lisäksi maasta poistetaan tiettyjä ainesosia joka uutossa, minkä ansiosta paljastuu sellaista pintaa, joka pääsee paremmin kosketuksiin seuraavan uuttoliuoksen kanssa. Peräkkäisen uutun etuna on se, että sen tulokset osoittavat metallin esiintymismuodot maassa, siinä missä totaalimääritys kertoo vain alkuaineen kokonaispitoisuudesta. Näin ollen fraktioinnilla saadaan huomattavasti enemmän tietoa mm. alkuaineen käyttökelpoisuudesta, mobilisoitumisesta ja mahdollisesti ympäristöön kohdistamasta riskistä.

*Taulukko 1: Esimerkkejä maan metallien erilaisten muotojen uuttamiseen peräkkäisten uuttojen menetelmissä käytetyistä uuttoliuoksista.*

<i>Uutettava fraktio</i>	<i>Uuttoliuos</i>	<i>Viite</i>
Vesiliukoiset	Vesi	Svete ym. (2000)
	Kuuma vesi	Sterckeman ym. (1996)
	0,01 M kaliumnitraatti	Sauve ym. (1997)
Vaihtuvat	1 M kaliumkloridi	Grove ym. (1982)
	0,5-1 M magnesiumkloridi	Tessier ym. (1979)
	0,01-0,5 M kalsiumkloridi	Schramel ym. (2000)
	1 M ammoniumkloridi	Grove ym. (1982), Krishnamurthi ym. (1995)
Spesifisesti sitoutuneet	0,5 M etikkahappo	McLauren ym. (1986)
	0,125 M kupariasetaatti	Soon & Bates (1982)
	1 M ammoniumasetaatti	Zeien & Bruemmer (1991)
Orgaaniseen ainekseen sitoutuneet	0,1 M natriumpyrofosfaatti	Boruvka ym. (1997)
	0,1 M natriumhypokloriitti	Shuman (1983), Parat ym. (2003)
	0,4 M EDTA	McLauren ym. (1986)
	Vetyperoksidi/typpihappo/natriumasetaatti	Tessier ym. (1979), Parat ym. (2003)
Karbonaatteihin sitoutuneet	0,5 M etikkahappo	McLauren ym. (1986)
	1 M etikkahappo	Barona ym. (1995)
	1 M natriumasetaatti ja etikkahappo (pH 5)	Krishnamurthi ym. (1995)
	0,05 M EDTA	McGrath (1996)
Mn- ja Fe-oksideihin sitoutuneet	0,1 M hydroksyyliamiinihydrokloridi	Miller ym. (1986)
	0,1 M oksalaatti	McKeague & Day (1966)
Residuaaliin luettavat	Typpihappo	Gupta ym. (1996)
	Kuningasvesi	ISO 11466 (1995)



## 6. Tutkimuksen tarkoitus

Tässä tutkimuksessa tarkasteltiin mustaliuskepitoisen maaperän metallipitoisuuksia ja turpeenoton vaikutusta metallien liukoisuuteen. Alueen metallivaroja karakterisoitiin peräkkäisellä uuttomenetelmällä, jonka avulla pyrittiin saamaan käsitys raskasmetallien huuhtoutumisherkkyydestä ja kasvillisuudessa esiintyvistä pitoisuuksista. Tutkimusalue oli Joensuun Pyhäselässä sijaitseva jo turvetuotannosta poistunut Pärnänsuo (Kuva 5), jolla harjoitettiin turvetuotantoa vuosina 1975-2005. Tämän jälkeen alueella on kasvanut ruokohelpeä ja vuodesta 2011 lähtien muita viljelykasveja. Tutkitulla 70 hehtaarin alueella oli otettu turvetta siten, että sen toisessa laidassa turvekerros on kokonaan poistettu, ja toisessa laidassa turvetta on noin 50 cm jäljellä.



*Kuva 5: Pärnänsuon tutkimusalue vuonna 2012. (Kuvan ottaja: Markku Yli-Halla)*

Alueen maan on todettu olevan kauttaaltaan hapanta (Mäkelä 2013). Turpeenotto edistää maan happamoitumista. Alueilla, missä kivennäismaat suojaava turvekerros on kokonaan poistettu, olosuhteet sulfidipitoisen aineksen hapettumiselle ovat olleet erityisen otolliset, minkä seurauksena maan pH on joissain kerroksissa jopa alle 3 (Mäkelä 2013). Paksu turve on jonkin verran hillinnyt

hapettumista. Tutkimuksen yhtenä lähtöoletuksena oli, että Pärnäsuo maassa metalleja esiintyy liukoissa muodossa poikkeuksellisen paljon, mutta paksun turvekerroksen omaavilla alueilla niiden liukeneminen olisi ollut vähäisempää.

## 6.1 Tutkimuskysymykset ja hypoteesit

Tutkimuksen yhtenä tavoitteena oli tarkastella käytetyn uuttomenetelmän (Tessier ym. 1979. modif. Rauret ym. 1999) soveltuvuutta turvenäytteille. Menetelmää on käytetty Suomessa ennenkin esimerkiksi Harjavallan kivennäismaanäytteille (Kaasalainen & Yli-Halla 2002), mutta sitä ei ole tiettävästi ennen sovellettu turvemaan analysointiin. Lisäksi työn tarkoituksena oli selvittää turpeenoton vaikutusta metallien liukoisuuteen ja siitä seuraavaan huuhtoutumispotentiaaliin ja pitoisuuksiin kasvillisuudessa. Maan pH:lla oletettiin olevan vaikutusta maassa esiintyvien metallifraktioiden suhteisiin. Hypoteesina oli, että maan happamoituminen lisää metallien liukoisuutta. Tämän johdosta asetettiin myös toinen hypoteesi, jonka mukaan Pärnäsuo kasvinäytteiden metallipitoisuudet olisivat korkeita.

## 7. Aineisto ja menetelmät

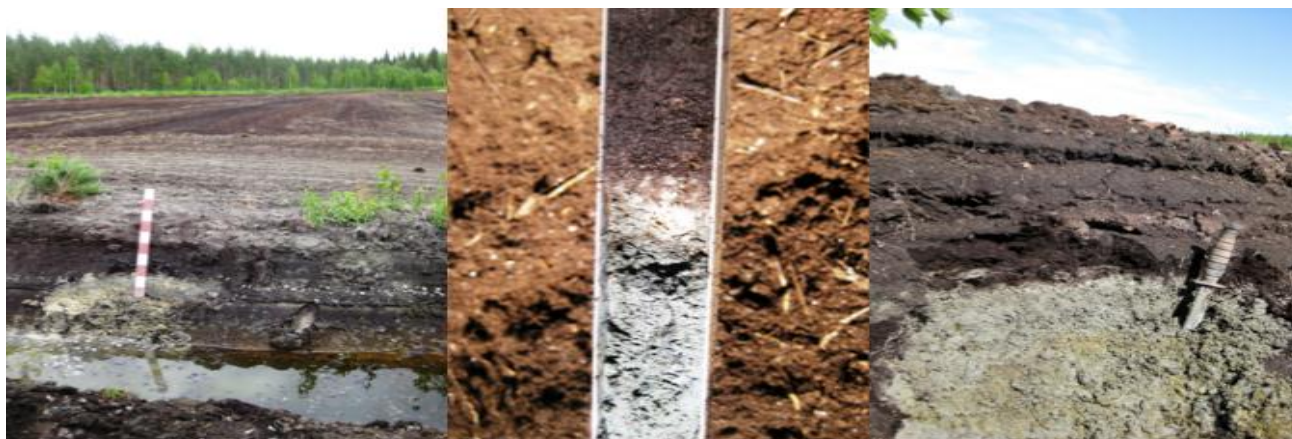
### 7.1 Näytteet ja niiden ominaisuudet

Alueen maata (Kuva 6, Taulukko 2) on kartoitettu jo aikaisemmin. Maanäytteistä on tehty viljavuusanalyysi ja alueen 12 maaprofiilia on tutkittu noin 80 cm syvyyteen saakka (Mäkelä 2013, Taulukko 2). Mäkelän tutkimuksessa alueen maasta määritettiin muun muassa lajitekoostumus, pH, sähkönjohtavuus, redox-potentiaali, orgaanisen hiili, typpi, sekä raudan, alumiinin, kalsiumin, magnesiumin ja rikin pitoisuuksia. Kyseisessä tutkimuksessa alueen maan pH:n todettiin vaihtelevan eri kerroksissa välillä 3-5 ja helppoliukoisen rikin edustavan viljavuusluokkaa ”arveluttavan korkea”. Alueen pintamaa todettiin kauttaaltaan hyvin happamaksi (pH 2,8 – 3,7). Mäkelä arvioi tutkimuksensa inkubaatio- ja huuhtelukokeiden tulosten perusteella, että suurin osa Pärnäsuo maan kuivatussyvyydellä olevista sulfideista on jo hapettunut, eikä näin ollen happamoitumista voitaisi enää hillitä pohjaveden pintaa korottamalla, joka loisi maahan pelkistyneemmät olosuhteet.

Taulukko 2: Mäkelän vuonna 2013 tekemän Pärnänsuon maan kartoituksen tuloksia. Tutkimuksessa tarkasteltiin vuonna 2011 ja 2012 kerättyjä maanäytteitä, joiden muokauskerroksen keskimääräiset tulokset on esitetty taulukossa. Analyysitulokset on jaettu viljavuusluokkiin (huono – arveluttavan korkea) Viljavuuspalvelun esittämien luokitusten perusteella.

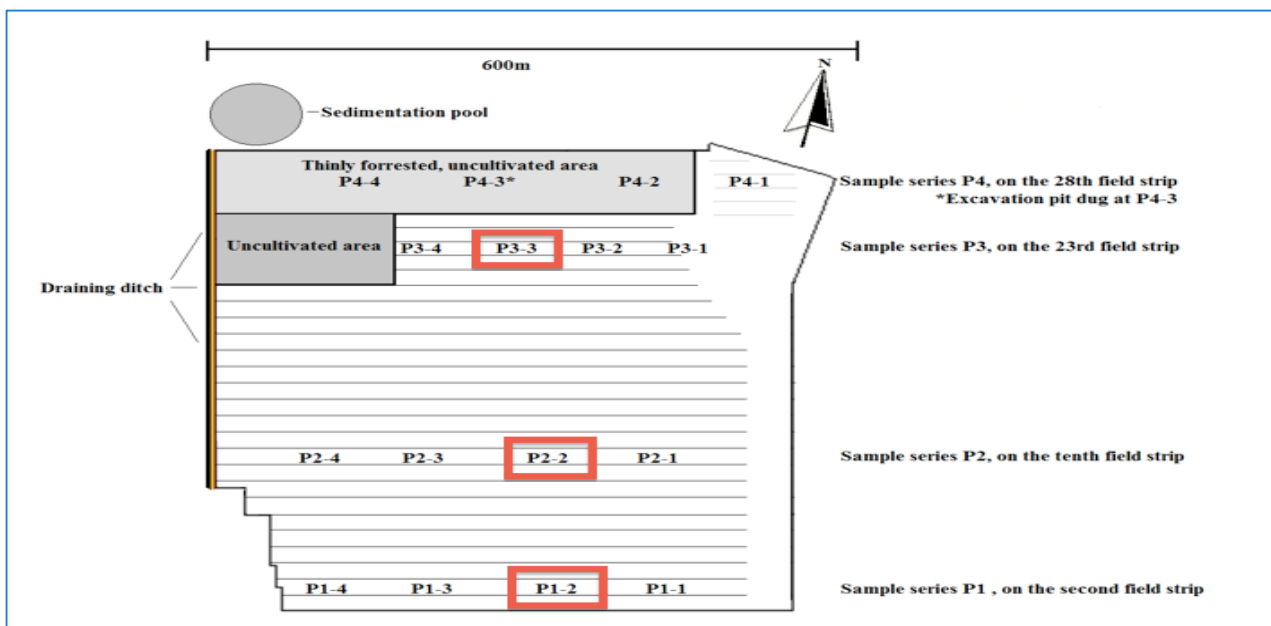
Määrittäminen	Yksikkö	Pellon keskiarvo	Viljavuusluokka tai nimitys
Sähkönjohtavuus	dS/m	1,43	Korkea
Maan pH (H <sub>2</sub> O)		3,40	Huono
Kalsium (Ca)	mg/l	1020	Huononlainen
Fosfori (P)	mg/l	4,30	Välttävä
Kalium (K)	mg/l	52,0	Huono
Magnesium (Mg)	mg/l	116	Huononlainen
Rikki (S)	mg/l	1070	Arveluttavan korkea
Kupari (Cu)	mg/l	6,20	Hyvä
Mangaani (Mn)	mg/l	864	Korkea
Sinkki (Zn)	mg/l	3,40	Tyydyttävä
<b>Orgaaninen hiili (org. C)</b>			
Turvekerros	%	37	Multamaa (Mm)
Kivennäismaa	%	0,55	Vähämultainen (vm)

Aluetta kalkittiin ja sinne ajettiin lietelantaa keväällä 2013. Maan epäedullisista kemiallisista ominaisuuksista huolimatta pellolla kasvaa rehevä, vuonna 2012 kylvetty timoteikasvusto. Helppoliukoisten metallien esiintyminen maassa vaikuttaa tietyissä määrin myös kasvillisuudessa esiintyviin pitoisuuksiin. Happamassa sulfaattimaassa kasvaneesta timoteista on aiemmin mitattu keskimääräistä korkeampia pitoisuuksia esim. nikkelillä, kromilla ja koboltilla (Palko 1986). Erilaisessa ympäristössä kasvaneen timotein metallipitoisuuksia on tutkittu paljon (Kähäri ja Nissinen 1978, Paasikallio 1978), minkä ansiosta Pärnänsuon timoteinäytteille löytyy runsaasti samalla kasvuasteella olevan kasvuston vertailuaineistoa.



Kuva 6: Pärnänsuon maaprofiili vuonna 2012 (Kuvien ottaja: Markku Yli-Halla)

Tutkimuksen näytteenotto toteutettiin kesäkuussa 2013. Aiemman kartoituksen (Mäkelä 2013) perusteella näytteitä kerättiin kolmesta pisteestä. Kahdessa näytteenottopisteistä kivennäismaata peittävän turvekerroksen paksuus oli 40-50 cm ja yhdessä turve oli käytännössä kauttaaltaan poistettu. Maanäytteidenotto ulottui myös turpeen peittämällä alueella kivennäismaahan saakka. Kustakin pisteestä otettiin kolme osanäytettä, joiden etäisyys toisistaan oli noin neljä metriä (P1-2, P2-2 ja P3-3) (Kuva 7) . Maat kerättiin neljältä eri syvyydeltä (0-20 cm, 20-40 cm, 40-70 cm ja 70-85 cm), joiden ajateltiin Mäkelän tutkimuksen perusteella edustavan erilaista hapetus-pelkistystilaa.



Kuva 7: Pärnänsuon tutkimusalueen näytteenottopisteet P1-1 – P4-4. Kuvan ohuet viivat kuvaavat alueen ojitusta. Tässä tutkimuksessa analysoitiin näytepisteiden P1-2, P2-2 ja P3-3 maita. Pellon omistaa agronomi Pekka Tahvanainen. (Lähde: Mäkelä 2013)

Näytteenoton jälkeen maat pakastettiin (-20 °C) ennen analyysien aloittamista, jotta niiden enempi hapettuminen ja siitä mahdollisesti seuraava happamoituminen ja metallien liukeneminen saatiin estetyksi. Syvimpien kerrosten pelkistyneen pohjamaan mustaliuskeen oletettiin olevan lähellä alkuperäistä koostumustaan ja rikin esiintyvän siellä edelleen sulfidimuotoisena. Näiden kerrosten ajateltiin myös edustavan sitä tilaa, joka maassa vallitsi ennen sen ojittamista ja turpeenottoa. Samoista näytepisteistä kerättiin timoteinäytteitä, jotka kuivattiin näytteenoton jälkeen (+50 °C, 2 vrk). Kasvusto leikattiin saksilla noin 10 cm:n sänkeen ja näytteestä poistettiin rikkaruohot ja edellisvuotiset viljan korret. Kasvinäytteet otettiin noin 30 cm x 30 cm alalta.



## 7.2 Kasvianalyysi

Kasviaineksen alkuaineanalyysiin kuuluu kasveille välttämättömien pääravinteiden määrittäminen. Näitä ovat muun muassa typpi, kalsium, kalium ja fosfori. Tämän lisäksi voidaan määrittää erilaisia hivenravinteita esimerkiksi kasveille välttämätön mikroravinne, sinkki. Kasvianalyysin tulosten perusteella voidaan arvioida viljelykasvien lannoitustarvetta, kasviaineksen ravitsemuksellista arvoa ja puhtautta, sekä tutkia kasvien kasvuympäristön ominaisuuksia, joita kasvin alkuainekoostumus heijastelee.

Tässä tutkimuksessa määritettiin kuivattujen ja jauhettujen timotei -näytteiden (Kuva 8) kasviaineksen koostumusta perinteisesti kuvaavat kalsium-, kalium-, fosfori- ja sinkkipitoisuus. Lisäksi kasvinäytteistä määritettiin kadmium, kupari, nikkeli, kromi, lyijy, mangaani ja rauta. Analyysissä tehtiin jokaisesta näytteestä kaksi rinnakkaismäärittystä sekä vähintään yksi sokea koe.



Kuva 8: Pärnäsuoan kuivattu timoteinäyte

Ilmakuivia kasvinäytteitä kuivattiin lämpökaapissa (Memmert 854 Schwabach W) noin kahden tunnin ajan, minkä jälkeen jokaisesta timoteinäytteestä otettiin osanäyte, joka sisälsi viisi tähkää, kymmenen lehteä ja noin 10 g korsiä. Osanäytteet jauhettiin Retsch ZM100 –myllyllä 0,25 mm seulaa käyttäen. Hienonnetut kasvinäytteet tuhkattiin polttamalla muhveliuunissa korkeassa lämpötilassa (+550 °C). Polton aikana kasvinäytteestä oletettiin poistuvan sen sisältämä hiili, typpi ja rikki kaasumaisina yhdisteinä. Tuhkaan jääneiden kivennäisaineiden pitoisuudet määritettiin

uuttamalla tuhka 0,2 M suolahappo (HCl) -liuokseen (uuttosuhde 1:50). Upokkaaseen pipetoitiin 50 ml 0,2 M HCl, hangattiin tuhka irti lasisauvalla ja kaadettiin seos Erlenmeyer-pulloon. Käsittely uusittiin ja seos kaadettiin samaan pulloon, minkä jälkeen pulloa keitettiin lämpölevyllä (SI Analytics, teho 8), kunnes nestettä oli jäljellä alle 50 ml (keittoaika n. 10 min). Tämän jälkeen nesteen annettiin jäähtyä, seos sakkoineen kaadettiin 100 ml mittapulloon ja mittapullo täytettiin deionisoidulla vedellä merkkiin asti. Lopuksi liuos suodatettiin sininauhasuodantinpaperin (Whatman, 2 µm) lävitse 100 ml Plastex –pulloon.

Tuhkauutteesta mitattiin kalsiumin ja sinkin pitoisuudet ICP-OES -laitteistolla (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, Thermo Scientific, iCAP 6300 MFC DUO). Laite mittaa plasmassa virittyneiden atomien ja molekyylien emittoimaa energiaa niiden viritystilan purkautuessa. Kukin alkuaine emittoi sille tyypillistä useasta aallonpituudesta koostuvaa säteilyä. Emittoitunut säteily hajotetaan monokromaattorilla spektriä ja ohjataan detektorille, joka muuttaa valokvantin elektroneiksi, joiden määrää laite laskee.

Kaliumin pitoisuus määritettiin tuhkauutteesta liekkifotomerillä (Jenway (ELE) PFP7). Mittausta varten näytteistä tehtiin 1:20 laimennos ja valmistettiin standardisarja K 0, 10, 20, 30, 40, ja 50 mg l<sup>-1</sup>. Standardisarjan valmistukseen käytettiin perusliuosta K 1000 mg l<sup>-1</sup>.

Fosfori määritettiin tuhkauutteesta ammoniumvanadaattimenetelmällä. Mittausta varten valmistettiin standardisarja P 0; 0,4; 0,8; 1,2 ja 1,5 mg l<sup>-1</sup>. Tutkittavaa tuhkauutetta pipetoitiin 10 ml 50 ml mittapulloon, lisättiin 15 ml ammoniumvanadaattireagenssia ja täytettiin merkkiin uuttoliuoksella. Pulloja ravisteltiin ja annettiin seistä vähintään 10 min. Mittaus suoritettiin Shimadzu UV-mini 1240 spektrofotometrillä aallonpituudella 460 nm.

Tutkimuksessa analysoitiin kolmen näytepisteen timoteikasvustoa, joista kahdessa kivennäismaan pintaa peitti turvekerros ja yhdestä turve oli poistettu kokonaan. Tutkimuksen työmäärän rajaamiseksi maanäytteiden analyysieihin otettiin mukaan vain toinen turvekerroksen omaavista näytepisteistä. Tästä johtuen timoteinäytteiden tulosten tarkastelu rajoittuu myös ainoastaan toisen ”turvemaalla” kasvaneen timotein (sarka 10) tuloksiin. Kaikki timoteikasvustosta mitatut tulokset on esitetty Liitteessä 1.

## 7.3 Maanäytteiden analyysit

### 7.3.1 Peräkkäinen uutto

Pärnänsuon näytteenottopisteistä analysoitiin P3-3 neljältä syvyydeltä (0-20 cm, 20-40 cm, 40-70 cm ja 70-85 cm), P2-2 kolmelta syvyydeltä (0-20 cm, 20-40 cm ja 40-70 cm) ja P1-2 syvin kerros (70-85 cm). Molempien pisteiden P2-2 ja P1-2 kivennäismaata peittää 40-50 cm paksu turvekerros, minkä vuoksi näiden alueiden pohjamaiden oletettiin olevan samankaltaisia keskenään. Näytteenottopisteille annettiin nimet ”Kivennäismaa” (P3-3) ja ”Turvemaa” (P2-2 + P1-2). Metallien liukoisuutta ja jakautumista maan eri komponentteihin tutkittiin peräkkäisellä uuttomenetelmällä (Taulukko 4). (Tessier ym. 1979, modif. Rauret ym. 1999). Rauret ym. (1999) tutkimuksessa kehitetty menetelmä pohjautuu Tessierin ym. (1979) viisivaiheisen peräkkäiseen uuttoon (Taulukko 3) Kyseistä peräkkäistä uuttoa on käytetty Suomessa ennenkin (Kaasalainen & Yli-Halla 2003), mutta sitä ei ole tiettävästi ennen käytetty turvemaa-äytteille. Menetelmän etuna pidettiin siitä olemassa olevan runsaan referenssitiedon määrää. Uuton tavoitteena oli saada käsitys siitä, millaisiin maan ainesosiin metallit ovat sitoutuneita.

Taulukko 3: Tessierin ym. 1979 ja Rauret ym. 1999 menetelmien vertailu.

Uutettava fraktio	Menetelmä ja uuttoliuos	
	Tessier ym. 1979	Rauret ym. 1999
1. Vaihtuvat metallit	1 M magnesiumkloridi (pH 7,0) tai 1 M natriumasetaatti (pH 8,2)	0,11 M etikkahappo
2. Karbonaatteihin sitoutuneet	1 M natriumasetaatti (pH 5,0)	0,11 M etikkahappo
3. (Hydr)oksidiin sitoutuneet	0,3 M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 0,175 M natriumsitraatti + 0,025 M vetysitraatti tai 0,04 M NH <sub>2</sub> OH•HCl 25 % etikkahapossa	0,5 M hydroksyyliamiinihydrokloridi
4. Orgaaniseen ainekseen sitoutunut	30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 3,2 M ammoniumasetaatti 20 % typpihapossa	30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 1M ammoniumasetaatti (pH 2)
5. Residuaali	HF-HClO <sub>4</sub>	Kuningasvesi

Helppoliukoisimmassa muodossa esiintyvät metallit (vaihtuvana ja spesifisesti sitoutuneet) pyrittiin uuttamaan 0,11 M etikkahapolla. Seuraavassa vaiheessa maa pelkistettiin 0,5 M hydroksyyliammoniumkloridilla oksidi- ja hydroksidipinnoille pidättyneiden metallien uuttamiseksi. Vetyperoksidi -käsittelyllä (8,8 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 2-3) maan orgaanisen aines hapetettiin ja sen sitomat

metallit uutettiin 1 M ammoniumasetaattiin (Kuva 9). Maan rapautumattomiin mineraaleihin sitoutuneet fraktiot pyrittiin uuttamaan kuningasvedellä ( $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ , 1:3).

*Taulukko 4. Maan metallien fraktiointiin liittyvät liuokset uuttojärjestyksessä ravisteluaikoinen (Rauret ym. 1999)*

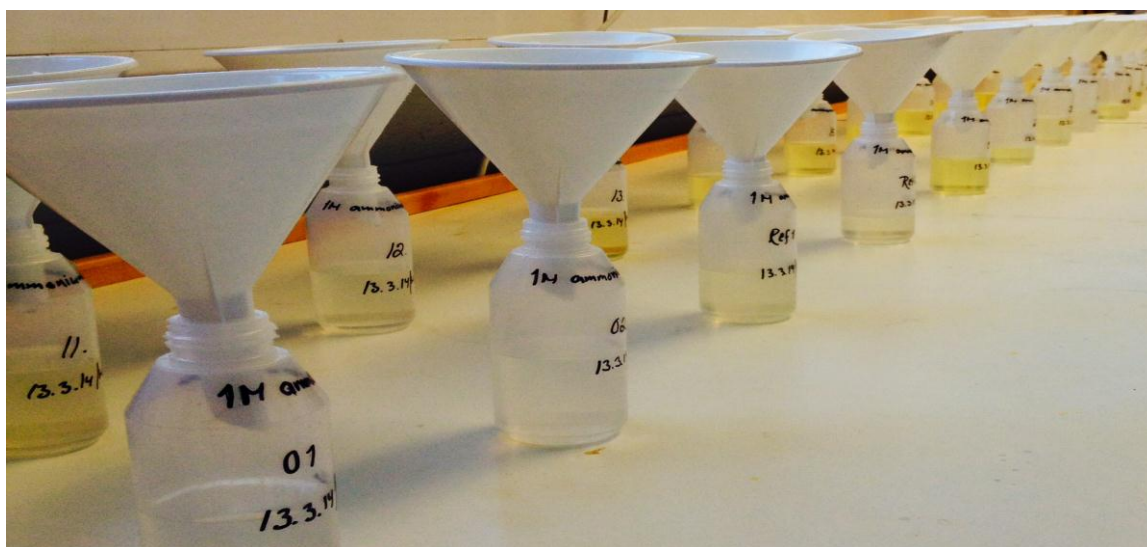
Uuttoliuos	Ravistelu-aika (h)	Fraktio
1) 0,11 M etikkahappo	18	Helppoliukoisin fraktio
2) 0,5 M hydroksyyli- ammoniumkloridi (pelkistin)	18	Hydroksidi- ja oksidipinnoille sitoutunut fraktio
3) 8,8 M $\text{H}_2\text{O}_2$ (hapetin) + 1 M ammoniumasetaatti	18	Orgaaniseen ainekseen sitoutunut fraktio
4) väk. $\text{HNO}_3$ + väk. $\text{HCl}$	-	Mineraalirakenteisiin sitoutunut fraktio (residual)

Näytteenoton jälkeen pakastetut maanäytteet sulatettiin huoneenlämmössä ennen esikäsittelyn aloittamista. Tuoreiden maanäytteiden pH mitattiin (Schott pH-meter, elektrodi Mettler Toledo DG 111-SC) maa-vesilietoksesta (liettosuhde 10 g tuoretta maata / 15 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ). Määritykseen käytettiin lyhyttä uuttoaikaa (seisotusaika 1 h) mahdollisesti pelkistyneen pohjamaan hapettumisen estämiseksi. Mittauksen jälkeen näytteet kuivattiin  $+50 \pm 5$  °C:ssa yön yli. Kuivat maanäytteet seulottiin 2 mm seulan lävitse.

Kuivaa maata punnittiin peräkkäistä uuttoa varten 0,3 g (orgaaninen maa-aines) tai 1 g (kivennäismaa-aines). Uuttoputkiin lisättiin 40 ml 0,11 M etikkahappoa, minkä jälkeen putkia ravisteltiin 18 h tasoravistelijassa ( $+22 \pm 5$  °C, nopeus 150 rpm, KS501 digital IKALaborteknik). Ravistelu aloitettiin heti uuttoliuoksen lisäämisen jälkeen. Ravistelun jälkeen näytteet sentrifugoitiin (3000 rpm, 20 min, brake 8, HERMLE Z 513 K -sentrifugi) ja dekantoiitiin suodatinpaperin (Whatman, 2 µm) lävitse 100 ml Plastex –pulloihin. Ensimmäisen uuton jälkeen uuttoputkiin jäänyt maa pestiin lisäämällä putkiin 20 ml vettä ja ravistelemalla 15 min tasoravistelijassa ( $+22 \pm 5$  °C, nopeus 150 rpm, KS501 digital IKALaborteknik). Ravistelun jälkeen näytteet sentrifugoitiin kuten edellä ja pesuvesi dekantoiitiin pois. Putkiin lisättiin 40 ml juuri valmistettua 0,5 M hydroksyyliammoniumkloridia ja käsiteltiin kuten edellä. Näytteet pestiin vedellä ennen seuraavaa



uuttoa. Kolmannessa uuttovaiheessa maanäytteisiin lisättiin pienissä erissä 10 ml 8,8 M vetyperoksidia, putket suljettiin ja näytteiden annettiin reagoida huoneenlämmössä 1 h, minkä aikana näyteputkia sekoiteltiin säännöllisesti käsin. Esireaktion jälkeen näytteitä kuumennettiin vesihauteessa noin 1 h ajan ( $+85 \pm 2$  °C, Grant Instruments W28). Putkia sekoiteltiin säännöllisesti ensimmäisen puolentunnin ajan, minkä jälkeen niiden kannet poistettiin ja lämmitystä jatkettiin, kunnes uutteen tilavuus oli alle 3 ml. Putkiin lisättiin erissä toistamiseen 10 ml 8,8 M vetyperoksidia ja lämmittämistä ( $+85 \pm 2$  °C) jatkettiin tunnin ajan sekoitellen putkia ensimmäisen puolen tunnin ajan. Kannet poistettiin ja seoksia lämmitettiin kunnes liuoksen tilavuus on noin 1 ml. Viilentyneisiin näytteisiin lisättiin 50 ml 1 M ammoniumasetaattia ( $\text{pH } 2 \pm 0,1$ ) ja näytteitä ravisteltiin hiljaisella nopeudella 18 h tasoravistelijassa ( $+22 \pm 5$  °C, 10 rpm, KS501 digital IKALabortechnik). Ravistelun jälkeen näytteet sentrifugoitiin ja dekantoiitiin kuten edellä. Puitkien korkit avattiin ja maanäytteiden annettiin kuivaa huoneenlämmössä. Peräkkäisen uuton neljäs vaihe tehtiin mikroaaltouunilla (CEM MARS Xpress) kuningasvettä (väk.  $\text{HNO}_3$  + väk.  $\text{HCl}$ , 1:3) käyttäen. Tässä poikettiin Rauretin ym. (1999) menetelmästä, jossa kuningasvesiuutto suoritettiin ISO 11466 (1995) standardin mukaisesti lämpöhauteella keittämällä. Kuivia maanäytteitä punnittiin mikroaaltouunin teflonputkiin 0,01 – 0,5 g riippuen edeltävien uuttojen jälkeen jäljellä olevasta näytemäärästä. Putkiin pipetoitiin 6 ml  $\text{HCl}$  ja 2 ml  $\text{HNO}_3$ . Näytteiden annettiin reagoida noin 1 h, minkä jälkeen putkiin lisättiin 1 ml vetyperoksidia ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), suljettiin ja asetettiin mikroaaltouunin näytekiekolle. Maanäytteen kuningasvesihajotus tehtiin sitä varten luodulla mikroaaltouuniohjelmalla (1600 W,  $+175$  °C, nousu 20 min, pito 5 min). Hajotuksen jälkeen uutteen suodatettiin 50 ml mittapulloihin sininauhasuodatinpaperin (Whatman, 2  $\mu\text{m}$ ) läpi, mittapullot täytettiin merkkiin vedellä ja näytteet kaadettiin Plastex -pulloihin.



Kuva 9: Maanäytteiden peräkkäisen uuton kolmas vaihe: 1 M ammoniumasetaattiuutteen suodatus.

### 7.3.2. Semitotaalianalyysit

Maanäytteiden kokonaispitoisuuksia tarkasteltiin kahdella kuningasvesihajotukseen perustuvalla menetelmällä. Vahvasta happoseoksestaan huolimatta kuningasvesi uuttaa lähinnä vain maapartikkelien pintaan kiinnittyneitä metalleja. Tämän perusteella kuningasvesiuuton tuloksia olisi syytä luonnehtia kokonaispitoisuuksien sijaan ”semitotaalipitoisuuksiksi”. Semitotaalipitoisuuksien määrittämiseksi näytteille suoritettiin mikroaaltouunihajotus (CEM MARS Xpress) sekä kuningasvesikeitto lämpöhauteella. Mikroaaltouunihajotusta varten kuivattuja ( $+50 \pm 5$  °C) ja seulottuja ( $\varnothing$  2,0 mm) maanäytteitä punnittiin 0,5 g (kivennäismaat) tai 0,25 g (orgaaniset maat). Näytteet käsiteltiin tämän jälkeen vastaavalla tavalla kuin peräkkäisen uuton neljännessä vaiheessa. Haudemenetelmässä (Luoma & Mäkelä 2014) maanäytteitä punnittiin 2 g lasisiin uuttoputkiin, joihin lisättiin 5 ml  $\text{HNO}_3$  ja näytteiden annettiin reagoida yön yli. Seuraavana päivänä putkiin lisättiin 15 ml  $\text{HCl}$  ja näytteitä kuumennettiin hauteella ( $+100 \pm 10$  °C) 2 h. Jäähdytyneisiin uutteisiin lisättiin vettä niin, että niiden lopulliseksi tilavuudeksi saatiin 50 ml, minkä jälkeen näytteet suodatettiin 50 ml Plastex –pulloihin sininauhasuodatinpaperin (Whatman, 2  $\mu\text{m}$ ) läpi.

### 7.3.3. Vesiuutto

Maanäytteitä uutettiin deionisoidulla vedellä maan huokosveden tilan selvittämiseksi. Uuton tulokset kuvastavat maan huokosvedessä esiintyviä liukoissa muodossa olevia metallien fraktioita. Tulokset heijastavat välitöntä metallien huuhtoutumisriskiä ja osoittavat niitä metallien konsentraatioita, joille kasvien juuret altistuvat niiden ottaessa vettä ja ravinteita viljelysmaasta.

Näytteitä (2 g kuivaa maata / 40 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) ravisteltiin 16 h ajan tasoravistelijassa ( $+22 \pm 5$  °C, nopeus 150 rpm, KS501 digital IKALabortechnik), minkä jälkeen ne sentrifugoitiin (3000 rpm, 20 min, brake 8, HERMLE Z 513 K -sentrifugi) ja suodatettiin (Whatman, 2  $\mu\text{m}$ ) 100 ml Plastex –pulloihin.

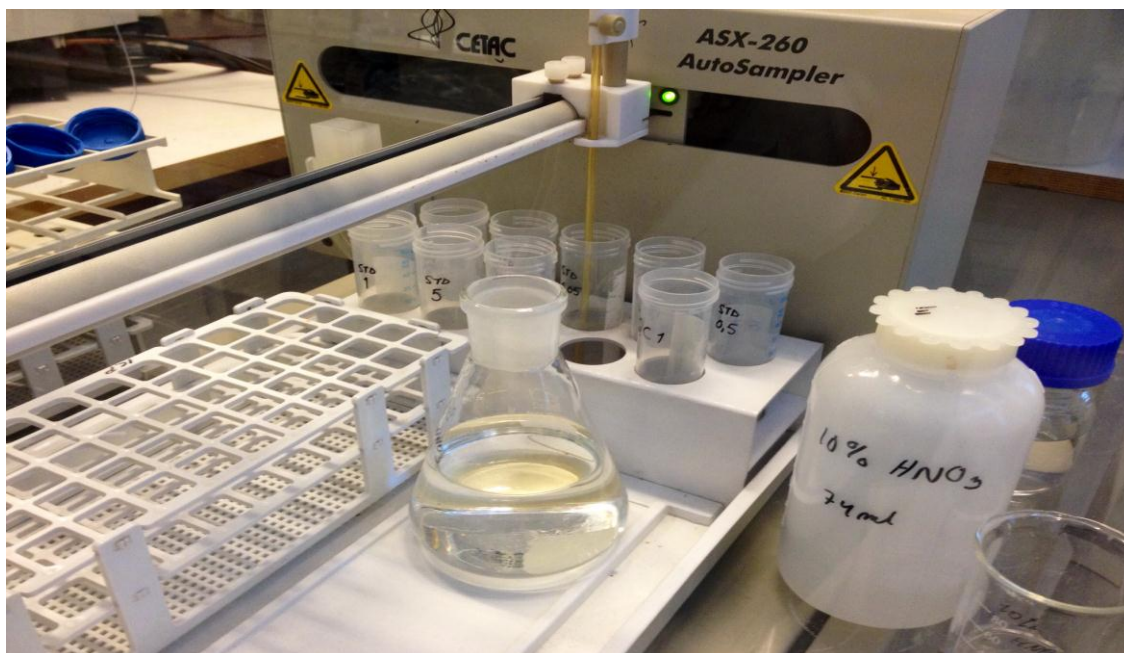
### 7.3.4. Laadunvalvonta

Määritysten oikeellisuuden selvittämiseksi työssä käytettiin kahta sertifioitua referenssimateriaalia (kasvinäytteille Tomaatinlehtivakio, maanäytteille European Commission Environment Institute Reference Sample: Sediment BCR-701)(Rauret ym. 2001). Maanäytteiden semitotaalianalyysissä käytettiin ulkopuolisen laboratorion (Novalab Oy) kontrollimaata ja tunnetun lisäyksen menetelmää. Kaikista koejäsenistä tehtiin sokeat näytteet. Astiat happopestiin (2 %  $\text{HNO}_3$ , Romil spa quality, 67-69 %) lukuun ottamatta kasvinäytteiden kalium- ja fosfori-mittauksiin käytettyjä astioita, sekä

maanäytteiden semitotaalimäärittäykseen käytettyjä astioita. Analyysivaakojen oikeellisuus tarkastettiin ja automaattipipetit kalibroitiin ennen käyttöä. Vesihauteen lämpötilaa seurattiin erillisellä lämpömittarilla. Analyysissä käytettiin mQ-vettä. Suurin osa uutteista analysoitiin ICP-OES – laitteistolla. ICP-mittauksen oikeellisuus ja stabiilius varmistettiin laadunvalvontanäytteillä (QC 0, QC 1 ja MQC 1), joiden tekoon käytettiin kaupallista standardiliuosta (Merck ICP multi-element standard solution IV, 1000 mg/l: Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn). Uutteita säilöttiin +4 °C:ssa.

Tulosten luotettavuuden tarkastelemiseksi yhdestä timoteinäytteestä teetettiin sinkkianalyysi ulkopuolisessa ympäristöanalytiikkaan keskittyneessä laboratoriossa (Novalab Oy, Karkkila). Lisäksi maanäytteiden semitotaalianalyysi suoritettiin laadunvalvonnallisista syistä mikroaaltouunimenetelmän lisäksi myös kyseisen laboratorion käyttämällä metallien määrittämismenetelmällä (Luoma & Mäkelä 2014). Maanäytteiden fraktiointitulosten luotettavuuden varmistamiseksi referenssimaa, yksi turvemaa ja yksi kivennäismaa fraktioitiin uudelleen tunnetulla sinkkilisäyksellä (ROMIL pure chemistry, Zinc 10 000 ppm element reference concentrate). Näytteiden sinkkipitoisuuden oli tarkoitus fraktioinnin jälkeen edustaa 5 mg/kg suurempaa pitoisuutta, kuin lähtötilanteessa. Lisäyksen saaneita maanäytteitä inkuboitiin kolme vuorokautta tasalämpöhuoneessa (kosteus 60 % WHC, T = +22 °C), minkä jälkeen ne fraktioitiin kuten edellä. Mittauksen luotettavuuden tutkimiseksi alkuperäisten maiden uutteet mitattiin sellaisenaan ja tekemällä 5 mg/kg sinkkipitoisuutta vastaava lisäys juuri ennen mittausta.

ICP-OES -laitteistolla analysoitujen maanäytteiden metallimittauksia varten laitteelle luotiin uusia menetelmiä. Jokaiselle uuttoliuokselle (etikkahappo, hydroksyyliammoniumkloridi, vetyperoksidi + ammoniumasetaatti ja kuningasvesi) luotiin oma menetelmä, joka validoitiin tunnettujen pitoisuuksien (Merck ICP multi-element standard solution IV, 1000 mg/l: Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn) avulla ennen menetelmän käyttöönottoa (Kuva 10).



Kuva 10: Menetelmän standardisoinnin mittaaminen ICP-OES –laitteistolla.

### 7.3.5 Tilastolliset menetelmät

Tulosten tilastolliseen tarkasteluun käytettiin IBM SPSS Statics ohjelmaa (versio 20). Tulosten välisten erojen merkitsevyyttä tutkittiin yhdensuuntaisella varianssianalyysillä (oneway ANOVA) 5 % riskitasolla (sig. = 0,05). Testauksessa saatu p-arvo kuvaa riskiä sille, että havaittu ero ei ole on tilastollisesti merkitsevää. Kun p-arvo on alle 0,05, voidaan tulosten välistä eroa pitää tilastollisesti merkitseväenä 5 % riskitasolla.

## 8 Tulokset

### 8.1 Laadunvalvonta

Ulkopuolisessa laboratoriossa teetetyt timoteinäytteen (timotei, kivennäismaa) sinkkianalyysin tulos oli 13,1 mg/kg, joka oli lähes sama kuin tämän tutkielman laatijan itse Viikissä saama tulos 12,7 mg/kg. Maanäytteiden metallifraktioiden tulosten luotettavuus varmistettiin tunnetun lisäyksen (Zn 5 mg/kg) menetelmällä referenssimateriaalin (European Commission Environment Institute Reference Sample: Sediment BCR-701) sertifioituja pienempien pitoisuuksien vuoksi (Taulukko 5).

Taulukko 5: Referenssimateriaalin tässä tutkimuksessa määritetyt ja yleisesti sertifioidut pitoisuudet.

Metalli	Fraktioinnin vaihe	Referenssimateriaali (määritetyt)	Referenssimateriaali (sertifioit*)
Cd (mg/kg)	1	0,52	7,30
	2	0,51	3,77
	3	0,33	0,27
Cr (mg/kg)	1	2,05	2,26
	2	12,7	45,7
	3	20,0	143
Cu (mg/kg)	1	6,99	49,3
	2	29,4	124
	3	6,16	55
Ni (mg/kg)	1	11,7	15,4
	2	19,4	26,6
	3	23,5	15,3
Zn (mg/kg)	1	46,0	205
	2	38,4	114
	3	14,9	46

\* European Commission Environment Institute Reference Sample: Sediment BCR-701.

Peräkkäisen uuton esikäsittelyn ja mittauksen laadunvarmistusanalyysien mittaustulokset on esitetty taulukoissa 6 ja 7. Maanäytteisiin ja uutteisiin lisätyn sinkin takaisinsaanto oli jokaisella koejäsenellä vähintään 74 %, minkä perusteella mittaustulokset voitiin todeta luotettaviksi. Suurin osa lisätystä sinkistä sitoutui kahteen ensimmäiseen fraktioon. Lisäys ei nostanut viimeisen fraktion suuruutta. Tulos osoittaa, ettei näytteeseen lisättyä helppoliukoista sinkkiä ole jäänyt kuningasvesiuuttoon, vaan uuttojen välillä tehdyt pesut ovat poistaneet edellisen uutteen riittävän tehokkaasti. Neljännen fraktion metallien oletetaan sitoutuneen maan mineraalirakenteisiin sen syntyvaiheessa, eikä jälkikäteen tehdyn lisäyksen tulisi silloin muuttaa tämän fraktion suuruutta. Referenssimateriaali oli noin 15 vuotta vanhaa näyte-erää, mikä on mahdollisesti vaikuttanut tutkimuksessa saatuihin tuloksiin.

Taulukko 6: Tutkimuksen kokeellisen osan esikäsittelyn luotettavuuden varmistaminen: Tulokset edustavat maan sinkkipitoisuutta 5 mg/kg lisäyksen ja kolmen vuorokauden inkuboinnin jälkeen.

	Alkuperäiset tulokset					Laadunvarmistus, Zn 5 mg/kg lisäys maahan					
	F1*	F2*	F3*	F4*	Fraktioiden summa	F1	F2	F3	F4	Fraktioiden summa	Summan saanto (%)
<b>Kivennäismaa</b>	0,85	2,85	3,22	22,9	29,82	4,48 (+3,63)	3,01 (+0,16)	3,24 (+0,02)	22,8 (-0,01)	33,53	<b>74,2</b>
<b>Turvemaa</b>	1,95	1,03	1,65	0,52	5,15	5,79 (+3,84)	1,45 (+0,42)	1,68 (+0,03)	0,54 (+0,02)	9,46	<b>86,2</b>
<b>Referenssimaa</b>	46,0	38,4	14,8	38,5	137,7	49,0 (+3,0)	39,7 (+1,30)	14,6 (-0,20)	38,1 (-0,40)	141,4	<b>74,0</b>

\* Peräkkäisen uuton fraktiot: F1= etikkahappo, F2 = hydrosyylammoniumkloridi, F3 = vetyperoksidi + ammoniumasetaatti, F4 = kuningasvesi

Taulukko 7: Tutkimuksen kokeellisen osan mittauksen luotettavuuden varmistaminen: Tulokset edustavat uutteen sinkkipitoisuutta 5 mg/kg lisäyksen jälkeen.

	Alkuperäiset tulokset				Laadunvarmistus, Zn 5 mg/kg lisäys uutteeseen							
	F1*	F2*	F3*	F4*	F1	F1 Saanto (%)	F2	F2 Saanto (%)	F3	F3 Saanto (%)	F4	F4 Saanto (%)
<b>Kivennäis- maa</b>	0,85	2,85	3,22	22,9	5,50 (+4,65)	<b>93,0</b>	7,61 (+4,76)	<b>95,2</b>	7,80 (+4,58)	<b>91,6</b>	26,9 (+4,00)	<b>80,0</b>
<b>Turvemaa</b>	1,95	1,03	1,65	0,52	6,50 (+4,55)	<b>91,0</b>	5,81 (+4,78)	<b>95,6</b>	6,20 (+4,55)	<b>91,0</b>	5,03 (+4,51)	<b>90,2</b>
<b>Referenssi- maa</b>	46,0	38,4	14,8	38,5	50,8 (+4,80)	<b>96,0</b>	42,9 (+4,50)	<b>90,0</b>	19,2 (+4,40)	<b>88,0</b>	43,0 (+4,50)	<b>90,0</b>

\* Peräkkäisen uutteen fraktiot: F1= etikkahappo, F2 = hydrosyylammoniumkloridi, F3 = vetyperoksidi + ammoniumasetaatti, F4 = kuningasvesi

## 8.2 Kasvianalyysin tulokset

Kivennäismaan pinnalla oleva turvekerros vaikutti useiden metallien ja ravinteiden esiintymiseen timoteisadossa (Ca, Zn, Cu, Ni, Fe ja Mn,  $p < 0,05$ ) (Taulukko 8). Vaikka näiden metallien kohdalla eri maiden välille muodostui tilastollisesti merkitsevä ero (5 % riskitasolla), ei pitoisuuksien välinen ero ole välttämättä käytännössä kuitenkaan merkittävää. Kivennäismaan pinnalla oleva turvekerros laski timoteissa esiintyvän kuparin, sinkin ja nikkelin pitoisuuksia ja puolestaan nosti kalsiumin, raudan ja mangaanin pitoisuuksia.

Taulukko 8: Pärnänsuon turpeenottoalueella kasvaneen timotein alkuainepitoisuuksia kasvuston tullessa tähtkälle.

Alkuaine	Timotei, kivennäismaa	Timotei, turvemaa	p-arvo*
Kuiva-aine, %	$99,7 \pm 1,0 * 10^{-2}$	$99,7 \pm 1,0 * 10^{-2}$	-
Ca, g/kg	$1,28 \pm 0,15$	$1,99 \pm 0,31$	0,001
P, g/kg	$1,55 \pm 0,14$	$1,40 \pm 0,10$	0,132
K, g/kg	$21,0 \pm 2,37$	$18,1 \pm 1,42$	0,050
Zn, mg/kg	$12,7 \pm 1,20$	$10,1 \pm 0,75$	0,025
Cr, mg/kg	$0,83 \pm 0,12$	$0,93 \pm 0,09$	0,162
Cd, mg/kg	$0,03 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$	0,926
Cu, mg/kg	$6,30 \pm 0,96$	$4,55 \pm 0,61$	0,006
Ni, mg/kg	$2,67 \pm 0,98$	$0,86 \pm 0,12$	0,001
Pb, mg/kg	$0,85 \pm 0,09$	$0,74 \pm 0,11$	0,157
Fe, mg/kg	$33,9 \pm 2,15$	$42,6 \pm 3,73$	0,001
Mn, mg/kg	$65,6 \pm 4,11$	$72,3 \pm 4,38$	0,036

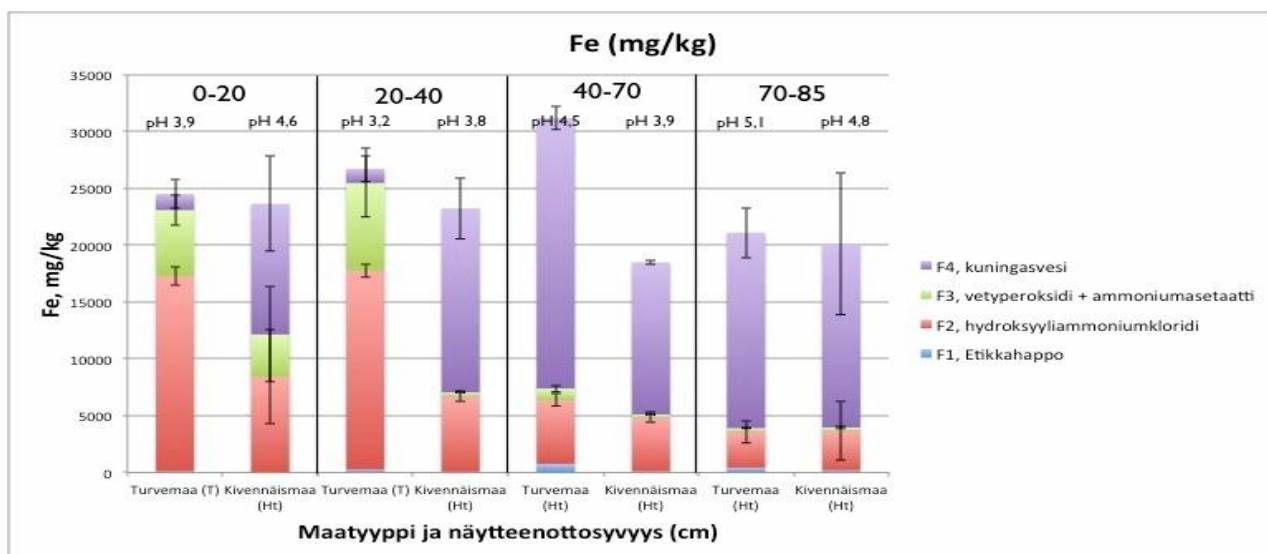
\*Yhdensuuntainen ANOVA 5 % riskitasolla (p-arvo = sig.).



### 8.3 Maanäytteiden peräkkäinen uutto

#### Rauta

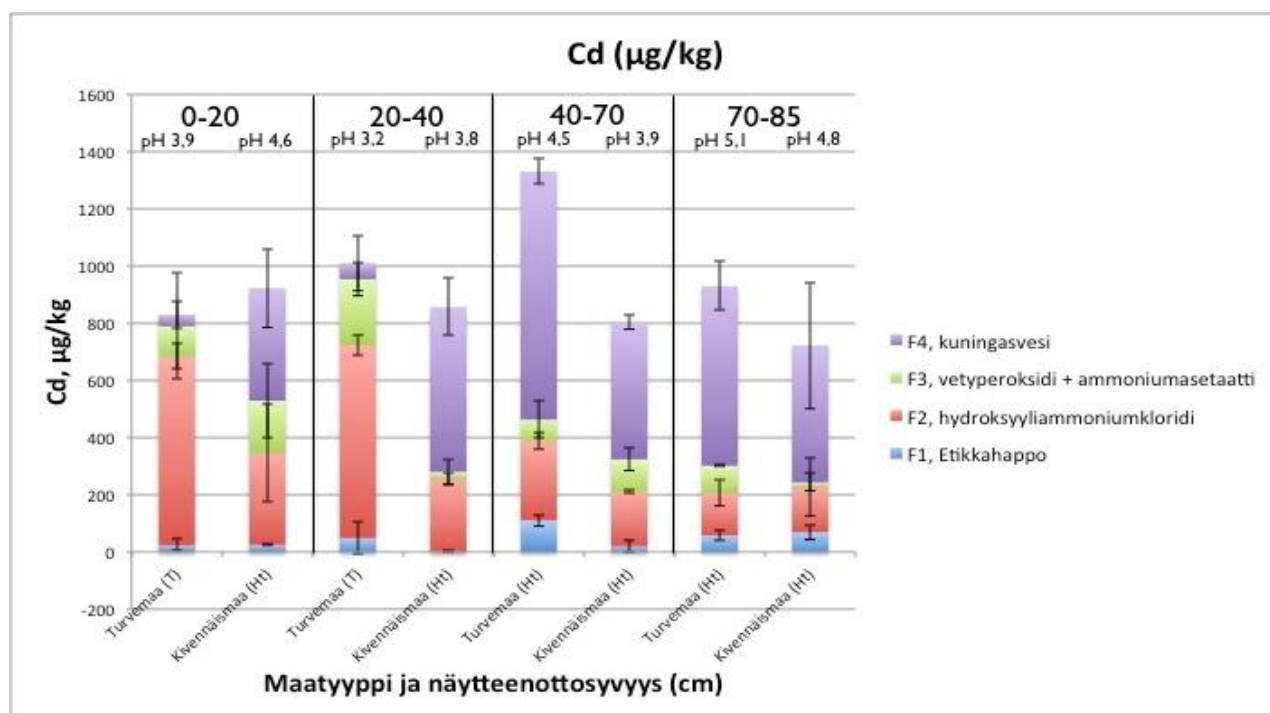
Tutkimusalueella aiemmin tehdyn kartoituksen perusteella oli oletettavaa, että Pärnäsuoan maan rautapitoisuus on suuri. Raudan peräkkäisellä uutolla määritetyn fraktioiden summa olikin 19-32 g/kg (Kuva 11), eli 1,9-3,2 % maan massasta. Suurin osa raudasta esiintyi joko kuningasvesi- tai hydroksyyliammoniumkloridiuuttoisessa fraktiossa. Mineraalirakenteissa esiintyvän raudan osuus vaikutti pienenevän mentäessä kohti maan pintaa, niin että hietamaalla enää 49 % raudasta oli tässä muodossa, kun syvemmältä otetuissa näytteissä 80 % raudasta oli tässä muodossa. Turvemaan pintakerroksessa, jossa kivennäismaata oli vain vähän, kuningasvesiuuttoisen raudan osuus oli vain 5-6 %. Sen sijaan hydroksideiksi ja oksideiksi sitoutunut osuus oli pintamaassa suurin, turvemaaineessa jopa 70 % ja pieneni syvemmälle mentäessä 15-17 %:iin fraktioiden summasta. Maan happamoituminen näyttää aiheuttaneen raudan mobilisoitumista mineraalirakenteista ja sitoutumista lähinnä rautahydroksideiksi ja -oksideiksi, turvekerroksessa huomattavissa määrin (24-29 %) myös orgaaniseen ainekseen. Hydroksyyliammoniumkloridi on vahva pelkistin, joka liuottaa tehokkaasti rautaa ja sen sitomia yhdisteitä, minkä vuoksi kyseisen fraktion suuri osuus oli oletettavissa. On merkille pantavaa, että kaikissa hietaa edustavissa pohjamaanäytteissä (hietamaalla 20-85 cm, turvemaalla 40-85 cm), joissa oli hyvin vähän orgaanista ainesta, orgaanisen aineksen sitomaksi oletetun raudan osuus oli vain 1-3 %. Etikkahappouuttoista, helppoliukoisinta rautaa oli pintamaassa alle 1 % fraktioiden summasta, mutta sen osuus kasvoi etenkin turvekerroksen alla, jossa tällaista rautaa oli lähes 800 mg/kg eli 2,4 % fraktioiden summasta.



Kuva 11: Pärnäsuoan turpeenottoalueen maan raudan eri fraktioiden suuruudet (mg/kg). Turvemaan pintakerrokset (0-40 cm) ovat maalajiltaan turvetta (T) ja syvemmät kerrokset (40-85 cm) hietaa (Ht). Kivennäismaan maalaji on hietaa kaikilla tutkituilla syvyyksillä.

## Kadmium

Pärnänsuon maassa kadmiumin fraktioiden summa vaihteli välillä 0,8-1,3 mg/kg (Kuva 12). Pitoisuudet olivat pieniä verrattuna muihin metalleihin ja helppoliukoisten muotojen määrä lähes olematon (0,0021-0,111 mg/kg). Suurin osa hietapitoisen pohjamaan (hietamaalla 20-85 cm, turvemaalla 40-85 cm) kadmiumista esiintyi mineraalirakenteisiin sitoutuneena (60-67 %), kun taas kivennäismaan pintakerroksen (0-20 cm) kadmiumista vain 43 % esiintyi mineraalirakenteisiin sitoutuneena, mikä viittaisi siihen, että kadmiumia on mobilisoitunut mineraalirakenteista maan happamoitumisen seurauksena. Tästä huolimatta helppoliukoisimman kadmiumin osuus oli suurimmillaan kivennäismaan syvimmässä tutkitussa kerroksessa (9,6 %) ja turvekerroksen alla olevassa hietamaassa (6,3-8,3 %). Turvekerroksessa, jossa mineraalirakenteita ei oletettavasti juuri ole, vastaavan kuningasvesiuuttoisen fraktion suuruus oli varsin pieni (4,8-5,6 %) suhteessa fraktioiden summaan ja kadmiumista valtaosa esiintyi hydroksideihin ja oksideihin sitoutuneena (67-79 %). Kivennäismaan pintakerroksessa hydroksidien ja oksidien pinnoille oli sitoutunut 35 % kadmiumista. Orgaaniseen ainekseen sitoutuneen kadmiumin määrä oli suurimmillaan turvekerroksessa ja kivennäismaan pintakerroksessa, jossa se oli 13-23 % fraktioiden summasta, missä myös orgaanisen aineksen pitoisuuden tiedetään olevan suurin (Taulukko 2).

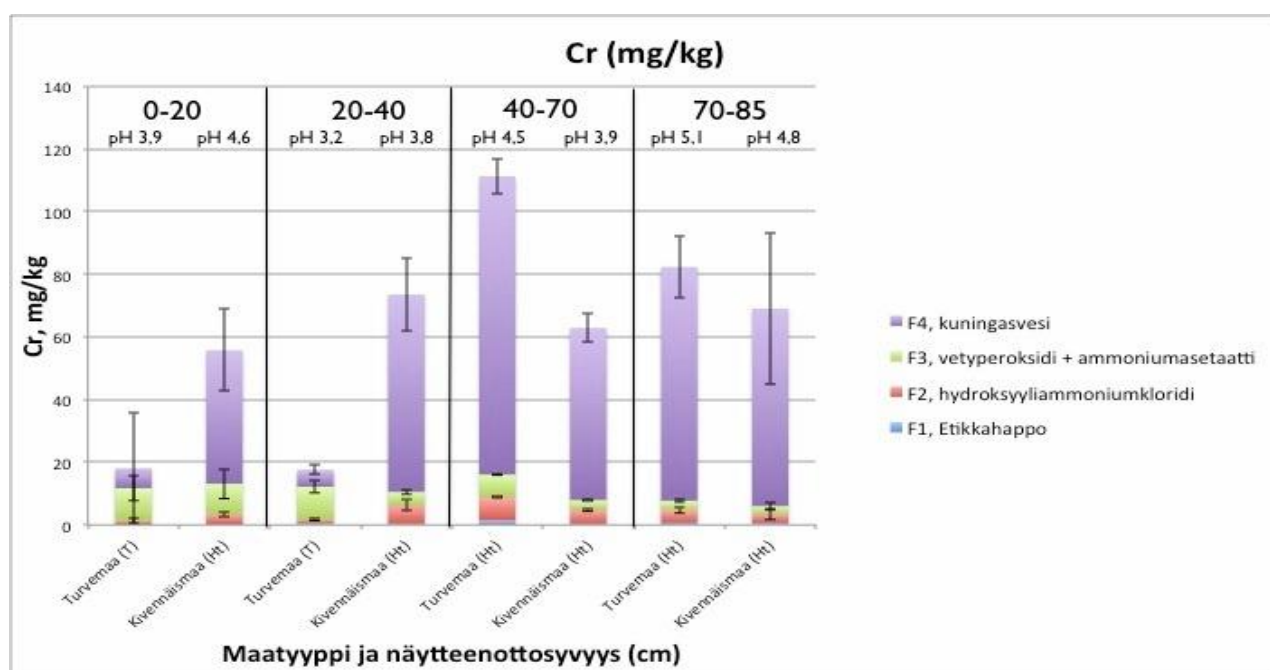


Kuva 12: Pärnänsuon turpeenottoalueen maan kadmiumin eri fraktioiden suuruudet (µg/kg). Turvemaan pintakerrokset (0-40 cm) ovat maalajiltaan turvetta (T) ja syvemmät kerrokset (40-85 cm) hietaa (Ht). Kivennäismaan maalaji on hietaa kaikilla tutkituilla syvyyksillä.



## Kromi

Peräkkäisellä uutolla määritetty kromin fraktioiden summa vaihteli välillä 18-110 mg/kg (Kuva 13). Pienimmät pitoisuudet esiintyivät turvekerroksessa, jossa kromia oli noin 18 mg/kg. Niukkaliukoisesta luonteestaan tunnettu kromi ei ole herkkä happamoitumiselle ja esiintyi hietamaassa pääosin kuningasvesiuuttoisessa fraktiossa, jossa sen osuus oli 76-91 % fraktioiden summasta. Suurimmillaan kuningasvesiuuttoisen kromin määrä oli heti turvekerroksen alla olevassa hietamaassa (Turvema(Ht), 40-70 cm), jossa sen pitoisuus oli 95 mg/kg ja suhteellinen osuus 86 %. Myös turvekerroksessa esiintyi mineraalirakenteisiin sitoutuneen kromia (31-35 %), mikä viittaisi siihen, että turpeen joukkoon on sekoittunut jonkun verran myös mineraaliainesta. Kromin mobilisoituminen happamoitumisen seurauksena oli melko vähäistä. Jonkun verran mobilisoitumista mineraaliaineksesta oli tapahtunut orgaaniseen fraktioon (2,6-11 %) sekä hydroksidien ja oksidien pinnoille (1,2-7,4 %). Helppoliukoisien kromin osuudet olivat varsin pieniä (0,4-3,0 %).

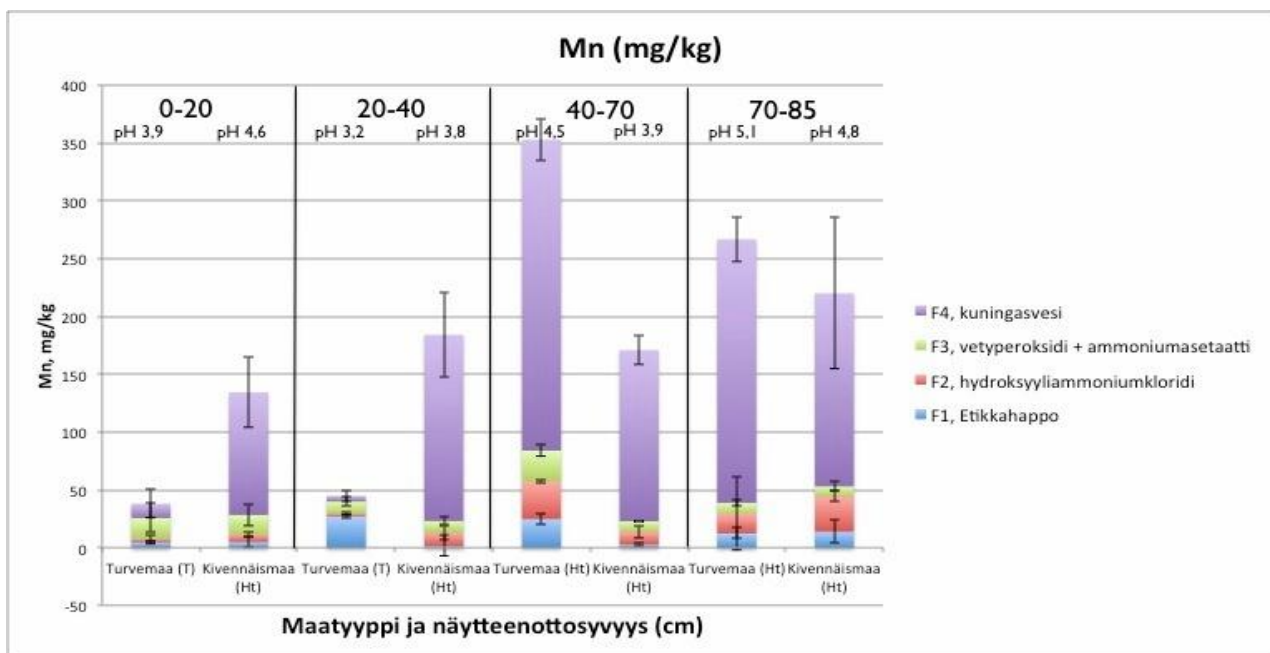


Kuva 13: Pärnänsuon turpeenottoalueen maan kromin eri fraktioiden suuruudet (mg/kg). Turvemaan pintakerrokset (0-40 cm) ovat maalajiltaan turvetta (T) ja syvemmät kerrokset (40-85 cm) hietaa (Ht). Kivennäismaan maalaji on hietaa kaikilla tutkituilla syvyyksillä.

## Mangaani

Mangaanin pitoisuudet vaihtelivat 38-270 mg/kg välillä, eli (Kuva 14). Kuten kromilla, mangaanin pienimmät pitoisuudet esiintyivät turvekerroksessa, jossa fraktioiden summa oli 38-45 mg/kg. Suurin osa hietamaan mangaanista esiintyi kuningasvesiuuttoisessa fraktiossa (76-87 %). Suurin kuningasvesiuuttoisen mangaanin pitoisuus havaittiin turvekerroksen alla olevassa hietamaassa

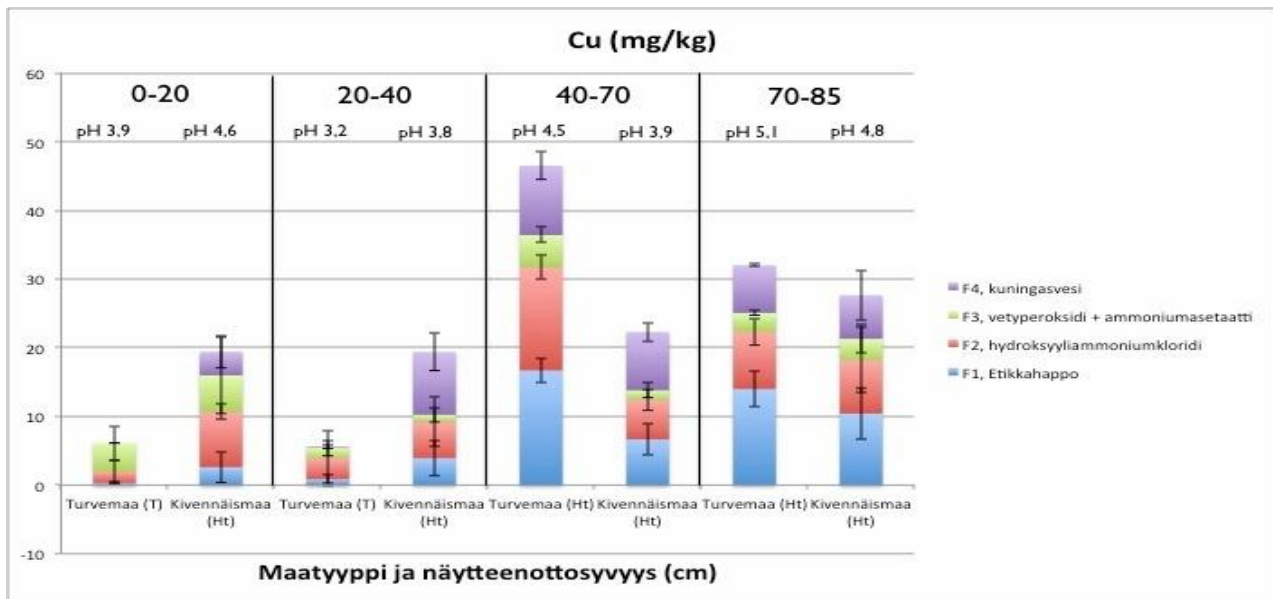
(Turvema(Ht), 40-70 cm), jossa pitoisuus oli 270 mg/kg ja suhteellinen osuus 76 % fraktioiden summasta. Pinnasta (0-20 cm) otettujen näytteiden helppoliukoisimman mangaanin osuus oli vain 4,6-4,9 %, kun syvemmällä vastaavan fraktion pitoisuus oli parhaimmillaan 27 %. Jonkun verran mangaanin mobilisoitumista oli tapahtunut myös orgaaniseen ainekseen. Hietamaalla orgaaniseen ainekseen sitoutuneiden muotojen osuus oli 3,5-12 % ja turvekerroksessa 23-47 %. Pohjamaan (hietamaalla 20-85 cm, turvemaalla 40-85 cm) hydroksidien ja oksidien pinnoille sitoutuneen mangaanin määrä (11-33 mg/kg) oli suurempi kuin pintamaan (2,5-6,7 mg/kg).



Kuva 14: Pärnänsuon turpeenottoalueen maan mangaanin eri fraktioiden suuruudet (mg/kg). Turvemaan pintakerrokset (0-40 cm) ovat maalajiltaan turvetta (T) ja syvemmät kerrokset (40-85 cm) hietaa (Ht). Kivennäismaan maalaji on hietaa kaikilla tutkituilla syvyyksillä.

## Kupari

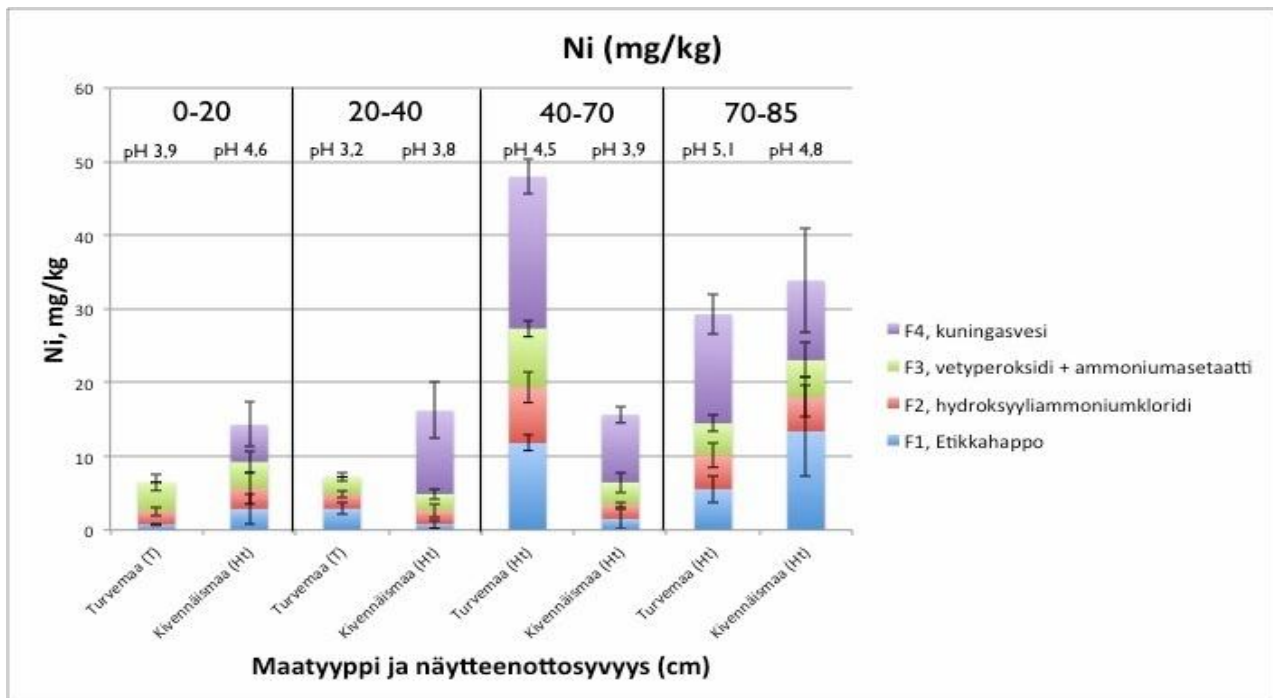
Kuparin pitoisuudet vaihtelivat Pärnänsuon maassa välillä 5,5-47 mg/kg (Kuva 15). Fraktioiden summa on suurimmillaan turvemaan ja kivennäismaan rajapinnalla (47 mg/kg), jossa esiintyi jokaisen fraktion osalta suurimmat pitoisuudet. Fraktioiden summa oli pienimmillään turvekerroksessa (5,5-6,1 mg/kg), jossa kupari esiintyi pääosin sitoutuneena orgaaniseen ainekseen (26-68 %) tai (hydr)oksidien pinnoille (26-56 %). Kuningasvesiuuttoisen kuparin osuus hietamaalla oli 18-38 %. Turvemaassa ei juuri esiintynyt mineraalirakenteisiin sitoutunutta kuparia (0-2,3 %). Myös helppoliukoisimman kuparin osuus turvekerroksessa oli lähes olematon, ainoastaan 0,3-0,9 mg/kg. Sen sijaan etikkahappouuttoisia kuparin muotoja esiintyi enemmän hietapitoisessa maassa (2,6-17 mg/kg), jossa suurin pitoisuus havaittiin heti turvekerroksen alapuolella (17 mg/kg), jossa sen osuus fraktioiden summasta oli 36 %.



Kuva 15: Pärnäsuon turpeenottoalueen maan kuparin eri fraktioiden suuruudet (mg/kg). Turvemaa pintakerrokset (0-40 cm) ovat maalajiltaan turvetta (T) ja syvemmät kerrokset (40-85 cm) hietaa (Ht). Kivennäismaan maalaji on hietaa kaikilla tutkituilla syvyyksillä.

## Nikkeli

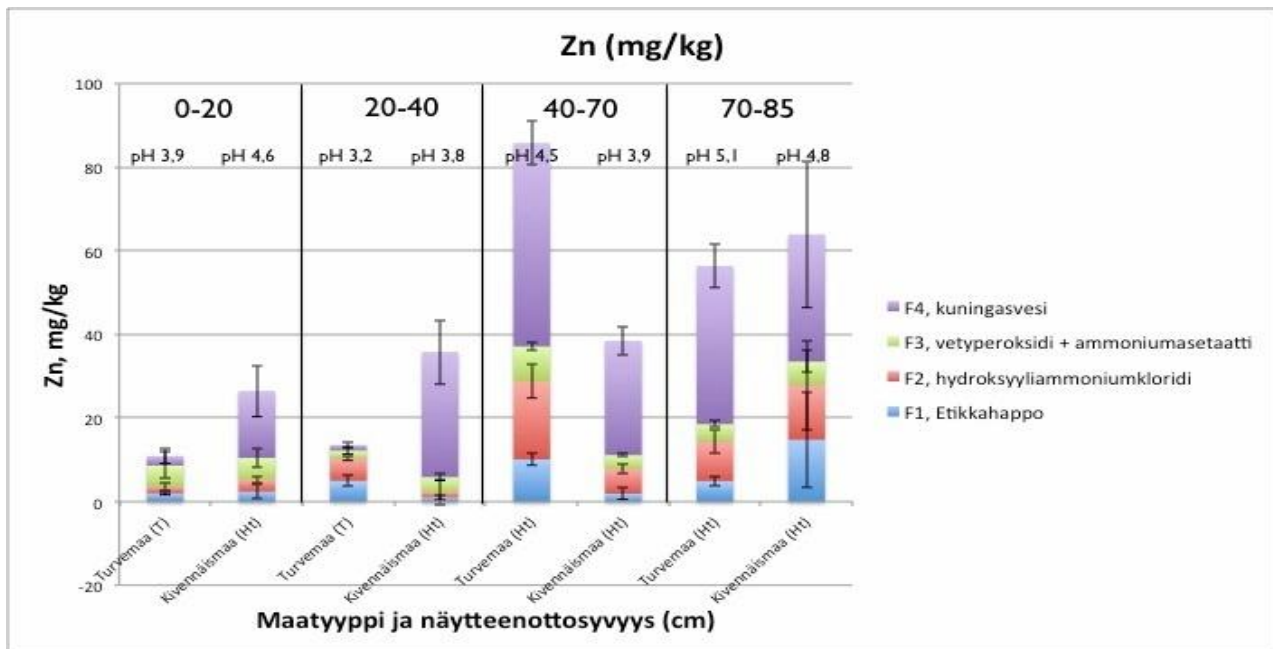
Nikkelin pitoisuudet vaihtelivat välillä 6,5-48 mg/kg (Kuva 16). Jakaumassa oli jonkun verran samankaltaisuutta kuparin tulosten kanssa. Hietamaan fraktioiden summa oli vain 14-16 mg/kg aina syvyyteen 70 cm saakka, kun syvimältä otetun hietamaan ja turpeen alla olevan hiedan fraktioiden summa oli jopa 30-48 mg/kg. Nikkeliä vaikutti rikastuvan turvemaa ja kivennäismaan rajalle, jossa fraktion summa oli korkeimmillaan (48 mg/kg). Kuten kuparilla, helppoliukoisen nikkelin määrä väheni liikuttaessa kohti hapanta pintamaata. Eniten helppoliukoista nikkeliä mitattiin hietamaan syvimästä kerroksesta, jossa sen pitoisuus oli 13 mg/kg ja suhteellinen osuus 40 % fraktioiden summasta. Yhtä suuri etikkahappouuttoisen fraktion osuus esiintyi myös turvekerroksen alla olevassa hietamaassa. Turvekerroksessa ei esiintynyt kuningasvesiuuttoisia fraktioita ollenkaan (0 %). Sekä kuparin että nikkelin mobilisoituminen mineraalirakenteista muhina fraktioihin on ollut merkittävää. Orgaaniseen ainekseen (2,3-8,0 mg/kg) ja (hydr)oksidien pinnoille (1,8-7,5 mg/kg) mobilisoitui keskenään lähes yhtä paljon nikkeliä. Molempien fraktioiden suurimmat pitoisuudet mitattiin heti turvekerroksen alla olevasta hietamaasta.



Kuva 16: Pärnänsuon turpeenottoalueen maan nikkelin eri fraktioiden suuruudet (mg/kg). Turvemaan pintakerrokset (0-40 cm) ovat maalajiltaan turvetta (T) ja syvemmät kerrokset (40-85 cm) hietaa (Ht). Kivennäismaan maalaji on hietaa kaikilla tutkituilla syvyyksillä.

## Sinkki

Pärnänsuon maan sinkkipitoisuudet vaihtelivat välillä 11-86 mg/kg (Kuva 17). Fraktioiden summa oli suurempi pohjamaassa (36-86 mg/kg) verrattuna pintamaahan (11-26 mg/kg). Helppoliukoisimman sinkin pitoisuus oli suurimmillaan kivennäismaan syvimässä kerroksessa, jossa sen suuruus oli 15 mg/kg ja suhteellinen osuus 23 % fraktioiden summasta. Pintamaassa (0-20 cm) vastaavat pitoisuudet olivat huomattavasti pienempiä (2,0-2,4 mg/kg). Pohjamaan (hietamaalla 20-85 cm, turvemaalla 40-85 cm) kuningasvesiuuttoisen sinkin pitoisuus oli 30-49 mg/kg (48-84 %), kun puolestaan kivennäismaan pintakerroksen pitoisuus oli vain 16 mg/kg, mikä viittaisi sinkin mobilisoituneen mineraalirakenteista muihin fraktioihin. Näiden kolmen muun sinkin fraktion suurimmat osuudet suhteessa fraktioiden summaan esiintyivät kivennäismaan pintakerroksessa, jossa helppoliukoisinta sinkkiä oli 37 % (5 mg/kg), (hydr)oksidiin sitoutunutta 39 % (5,3 mg/kg) ja orgaaniseen aineeseen sitoutunutta 14 % (1,9 mg/kg).



Kuva 17: Pärnänsuon turpeenottoalueen maan sinkin eri fraktioiden suuruudet (mg/kg). Turvemaa pintakerrokset (0-40 cm) ovat maalajiltaan turvetta (T) ja syvemmät kerrokset (40-85 cm) hietaa (Ht). Kivennäismaan maalaji on hietaa kaikilla tutkituilla syvyyksillä.

## Peräkkäisen uuton tulokset

Etikkahapolla uuttuvien helppoliukoisten metallifraktioiden pitoisuudet olivat kauttaaltaan melko pieniä Pärnänsuon maassa. Helppoliukoisimman fraktion suhteellinen osuus oli suurin kuparilla (5,4-44 %) ja nikkelillä (4,9-40 %), pienin raudalla (0,2-2,4 %) ja kromilla (0,4-3,0 %). Etikkahapolla uuttuneen raudan määrä (mg/kg) oli kuitenkin varsin suuri verrattuna muihin metalleihin (Liite 2). Suurimmat helppoliukoisimman fraktiot pitoisuudet esiintyivät pohjamaassa (70-85 cm). Molempien maiden etikkahappouuttoisten fraktioiden pitoisuudet pienenevät merkitsevästi (oneway ANOVA, sig. = 0,05, p = 0,003-0,038) syvemältä liikuttaessa kohti hapanta pintamaata lähes kaikilla metalleilla.

Mineraalirakenteisiin sitoutuneen kuningasvesiuuttoisen fraktion suhteellinen osuus oli suuri lähes kaikilla metalleilla. Maan kromia (31-91 %) ja mangaania (11-87 %) esiintyi suurinakin pitoisuuksina tässä muodossa. Turvekerroksessa mineraalirakenteisiin sitoutuneiden metallien suhteelliset osuudet olivat pienempiä (0-35 %) kuin hietamaassa (18-91 %).

Maassa esiintyi myös runsaasti oksidi- ja hydroksidimuotoista rautaa, ja huomattava osuus kadmiumista oli sitoutunut näille pinnoille. Näiden metallien osalta turvekerroksen hydroksyyliammoniumkloridiuuttoisten fraktioiden pitoisuudet olivat lähes poikkeuksetta suuremmat kuin kivennäismaa-aineksen. Tämä oli havaittavissa kaikilla tutkituilla syvyyksillä. Suurimmat

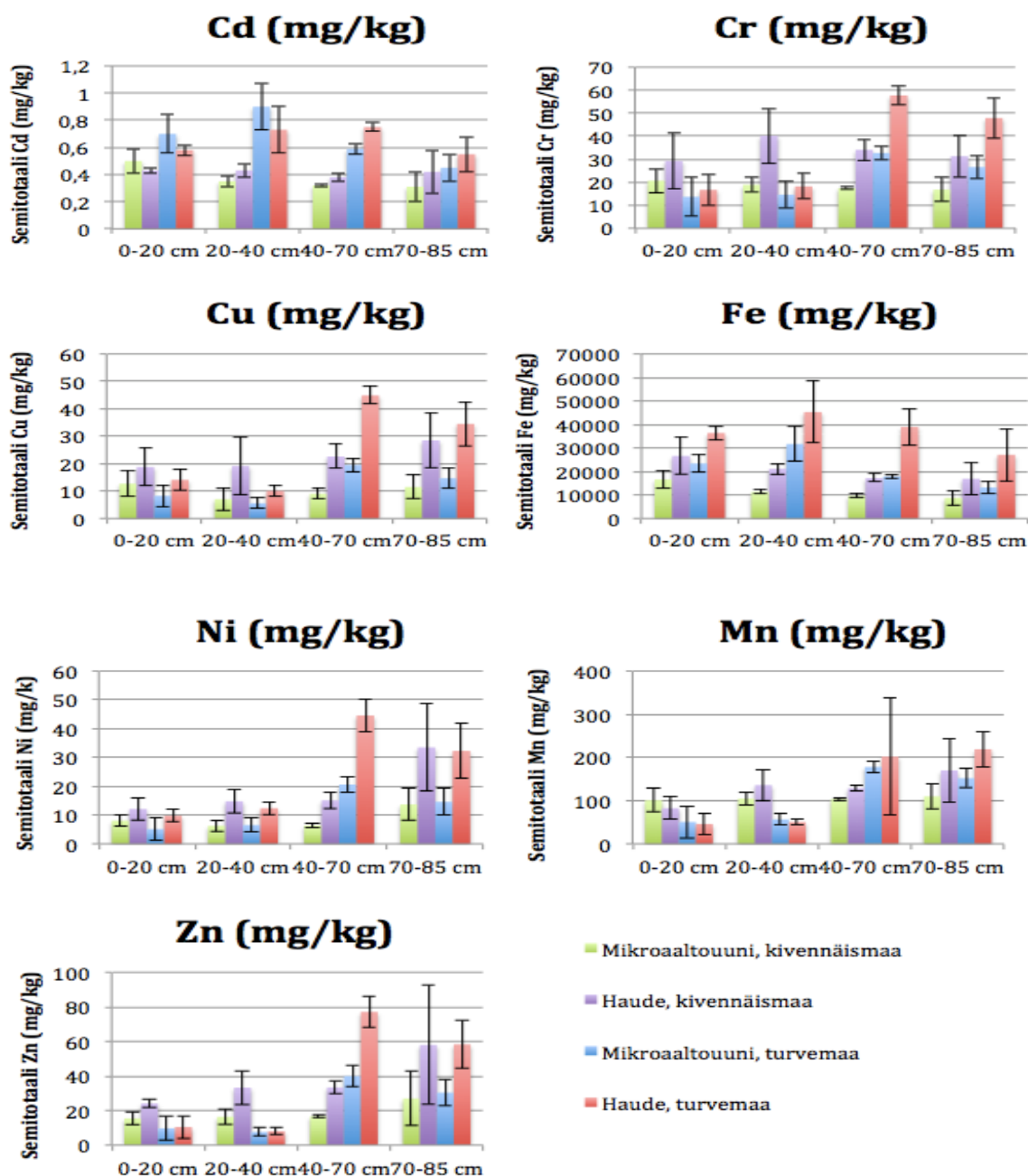
orgaaniseen ainekseen sitoutuneiden metallien pitoisuudet mitattiin lähellä maan pintaa. Turvekerroksessa nämä pitoisuudet olivat lähes poikkeuksetta suurempia tai yhtä suuria vastaan syvyyden kivennäismaahan verrattuna.

Metalleja havaittiin kertyvän erityisesti turpeen ja kivennäismaan rajalle (Kuvat 11-17, Turvema (Ht), syvyys 40-70 cm). Kertyminen oli myös tilastollisesti merkitsevää (oneway ANOVA, sig. = 0,05, p = 0,002-0,016) rautaa lukuun ottamatta kaikilla tutkituista metalleista. Raudan fraktioiden summan (Kuva 11) osoittamat pitoisuudet olivat suuria Pärnänsuon maassa kaikilla tutkituista syvyyksistä (23,7-31,2 g/kg). Raudan pitoisuudet olivat suurimmillaan turpeen ja kivennäismaan rajalla, vaikkei ero kerrosten välillä ollutkaan tilastollisesti merkitsevää (p = 0,209). Myös tutkimusalueen maaprofiilista otetuissa kuvista esiintyy silminnähtävää rautasaostumaa (Kuva 6).

Pärnänsuon maa oli kauttaaltaan hapanta. Pintakerroksien (0-40 cm) pH vaihteli turvemaalla (T) välillä 3,2-3,8 ja kivennäismaalla (Ht) välillä 3,8-4,6. Korkeimmillaan pH oli pohjamaassa (70-85 cm), jossa turvemaalle (Ht) mitattiin arvo 5,1 ja kivennäismaalle (Ht) 4,8. Maan pH vaikutti metallien helppoliukoisten muotojen esiintymiseen. Etikkahapolla uutettujen metallien osuudet olivat lähes poikkeuksetta pieniä happamassa pintamaassa (0-20 cm), mutta kasvoivat useilla metalleilla maassa syvemmälle liikuttaessa (Cd, Cu, Zn, Ni, Mn), eli pH:n kohotessa.

#### **8.4 Maanäytteiden semitotaalipitoisuudet**

Pärnänsuon maasta tutkittujen metallien semitotaalipitoisuudet vaihtelivat merkittävästi (Kuva 18). Tarkemmat semitotaalimääritysten mittaustulokset on esitetty Liitteessä 3. Maalaji ja käytetty menetelmä vaikuttivat kuningasvesiuutolla saatuihin tuloksiin (Liite 3). Haudemenetelmällä saadut tulokset vastasivat fraktioiden summaa tiettyjä metalleja (Cu, Fe, Ni ja Zn) määritettäessä paremmin kivennäismaalla ja mikroaaltouunihajotus turvemaalla.



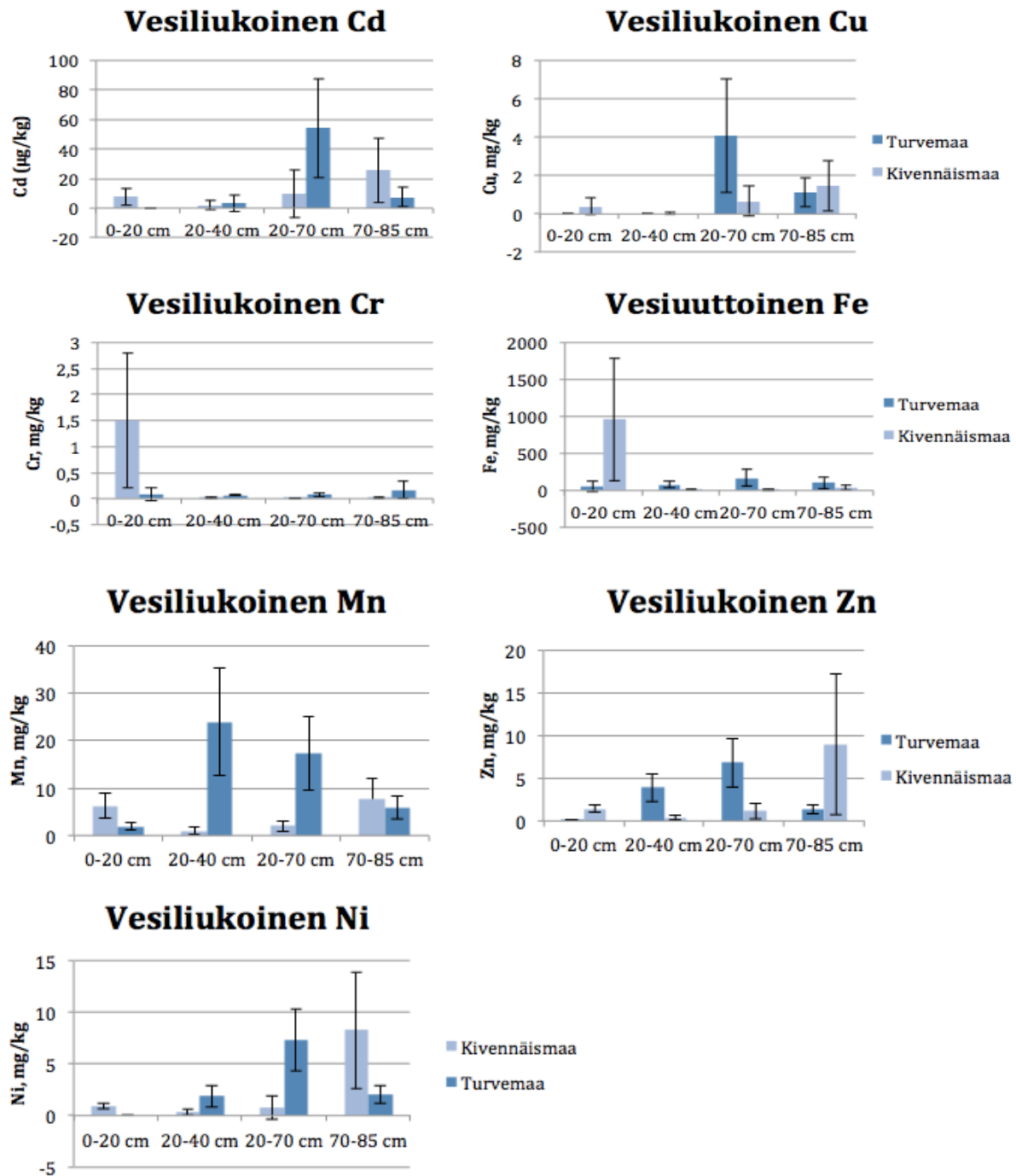
Kuva 18: Pärnäsuo turpeenottoalueen maan metallien semitotaalipitoisuuksia (mg/kg) kahdella eri kuningasvesi-uuttomenetelmällä analysoituna. Kivennäismaan maalaji on hietta (Ht) kaikilla tutkituilla syvyyksillä. Turvemaan pintakerros (0-40 cm) on turvetta (T) ja syvemmät kerrokset hiettaa.

## 8.5 Maanäytteiden vesiuuttoiset metallit

Maan vesiliukoisten metallien pitoisuudet on esitetty kuvassa 19. Kivennäismaan vesiliukoisen kadmiumin, kuparin, nikkelin ja sinkin pitoisuudet olivat suurimmat maan syvimmässä kerroksessa (70-85 cm, Cd: 25 µg/kg, Cu: 1,5 mg/kg, Ni: 8,3 mg/kg, Zn: 9,0 mg/kg), mutta pienenevät pintaa kohden liikuttaessa. Turvemailla näiden metallien pitoisuudet ovat suurimmillaan puolestaan turpeen



alla olevassa hietamaassa (40-70 cm, Cd: 54 µg/kg, Cu: 4,1 mg/kg, Ni: 7,3 mg/kg, Zn: 6,8 mg/kg), mutta kauttaaltaan hietamaan pitoisuuksia pienempiä maan syvimässä kerroksessa (70-85 cm). Kaikkien tutkittujen vesiliukoisten metallien arvot olivat pienimmillään turvekerroksen pinnassa (0-20 cm). Turvemaan vesiliukoisen kromin pitoisuudet olivat matalia kaikilla tutkituilla syvyyksillä (0,07-0,17 mg/kg).



Kuva 19: Pärnäsuoan turpeenottoalueen maan vesiuuttoisten metallien pitoisuuksia. Kivennäismaan maalaji on hietä (Ht) kaikilla tutkituilla syvyyksillä. Turvemaan pintakerros (0-40 cm) on turvetta (T) ja syvemmät kerrokset hietaa.



## 9. Tulosten tarkastelu

### 9.1 Työskentelyn laatu

Tutkimuksessa havaittujen sokeiden kokeiden puhtauden ja näytteiden tulosten joukossa esiintyneiden pienienkin pitoisuuksien perusteella laboratoriossa työskentely näyttää sujuneen puhtaasti ja näytteiden pysyneen kontaminaatiosta vapaina. Tunnetun lisäyksen menetelmällä toteutetut laadunvarmistusanalyysit osoittivat maan fraktiointitulosten olevan luotettavia. Referenssimateriaalin pienet pitoisuudet saattavat olla seurausta siitä, että noin 15 vuotta vanhaa näyte-erää olevan, pohjasedimenttinäytteen metallit eivät esiinny enää alkuperäisessä muodossaan. Näytteessä on vuosien varrella mahdollisesti tapahtunut kiteytymistä, jonka seurauksena sen sisältämät metallit esiintyvät niukkaliukoisemmassa muodossa kuin tuoreessa referenssimateriaalissa. Sertifiointiraportissa referenssimateriaalin pitoisuuksien on todettu säilyvän 12 kuukautta (Rauret ym. 2001), mutta sen stabiilisuutta ei ole tutkittu pidemmällä ajanjaksolla. Laadunvarmistusanalyysien tekeminen tunnetun lisäyksen menetelmällä olikin tässä tapauksessa välttämätöntä.

Pärnänsuon jokaisesta näytteenottopisteestä otettiin kolme osanäytettä, joiden etäisyys toisistaan oli noin neljä metriä. Näin ollen tutkimuksessa käytetyt rinnakkaiset ovat kentällä otettuja niin kutsuttuja aitoja toistoja. Tämä aiheuttaa tutkimuksen mittaustuloksiin kohtalaisen suurta sisäistä hajontaa.

### 9.2 Tutkimuskysymykset ja hypoteesit

Timotein metallipitoisuudet olivat useiden metallien osalta matalia (Taulukko 9). Poikkeuksena tästä olivat kupari ja nikkeli, jotka ylittivät timotein tavanomaiseksi katsotut pitoisuudet. Sinkkipitoisuudet puolestaan jäivät selvästi alle tavanomaisen tason. Pärnänsuon metalli- ja ravinnepitoisuudet vastasivat paremmin happamalla sulfaattimaalla kasvanutta timoteita (Palko 1986) kuin muiden vertailuaineistojen kasvustoa (Kähäri & Nissinen 1978, Paasikallio 1978). Huolimatta siitä, että suurin osa tuloksista näyttää suuruusluokaltaan vastaavan tavanomaista tasoa, muodostui useiden pitoisuuksien välille tilastollisesti merkitsevä ero sen mukaan, oliko pellolla jäljellä turvekerros vai ei. Tämä osoittaa sen, ettei tilastollisesti merkitsevä ero ole aina käytännössä merkittävää. Tutkimuksen tulokset, jotka olivat oletettua alhaisempia, eivät antaneet tukea alkuperäiselle hypoteesille, jonka mukaan oletettiin Pärnänsuon timoteissa esiintyvän kohtalaisen korkeita metallipitoisuuksia. Timotein alhaiset metallipitoisuudet ovat kuitenkin sadon laadun kannalta positiivinen havainto. Ulkopuolisessa

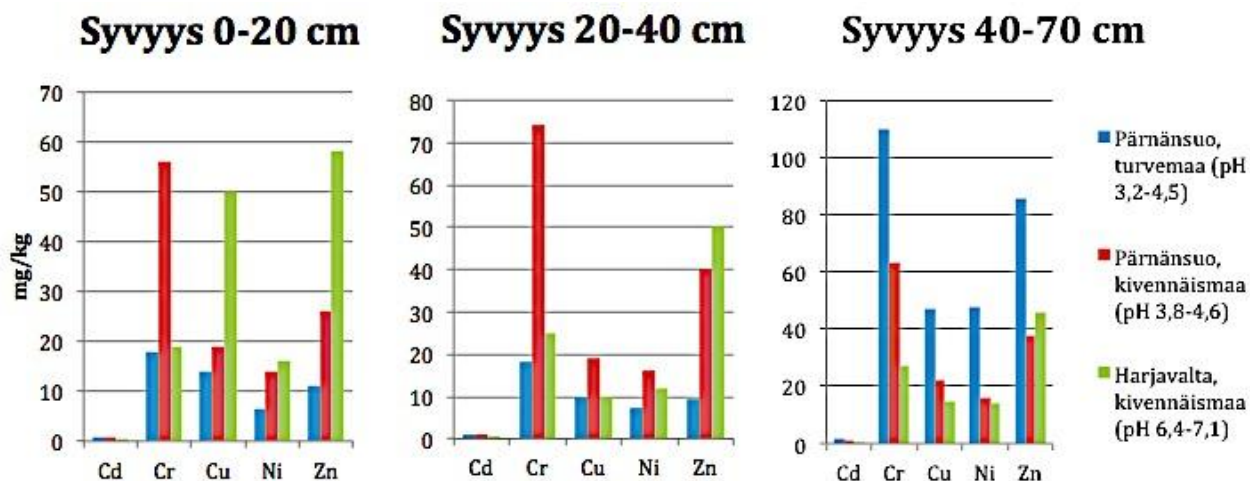
laboratoriossa teetetyin sinkkianalyysin laadunvarmistustulokset vastasivat tässä tutkimuksessa määritettyä näytteen pitoisuutta, minkä perusteella tulokset todettiin luotettaviksi.

*Taulukko 9: Pärnäsuo turpeenottoalueen kasvinäytteiden keskimääräisten alkuainepitoisuuksien vertailua tyypillisiin pitoisuuksiin timoteikasvustossa. Vertailuaineistoista Palkon tulokset edustavat sulfaattimaata, muut tutkimukset muilla mailla kasvaneen timotein pitoisuuksia.*

Alkuaine	Pärnäsuo	Kähäri & Nissinen 1978 Paasikallio 1978*	Palko 1986
Ca, g/kg	1,63 ± 0,44	2,55	1,58
P, g/kg	1,47 ± 0,14	2,91	1,93
K, g/kg	19,6 ± 2,40	23,7	18,1
Zn, mg/kg	11,4 ± 1,96	31,6	22,9
Cr, mg/kg	0,88 ± 0,11	0,26	1,12
Cd, mg/kg	0,03 ± 0,01		
Cu, mg/kg	5,43 ± 1,19	4,24	3,76
Ni, mg/kg	1,68 ± 1,14	0,36*	1,83
Fe, mg/kg	38,2 ± 5,36	42,7	45,0
Mn, mg/kg	68,9 ± 5,37	63,8	94,8

Maan peräkkäisellä uutolla pyrittiin erottelemaan sen komponentteihin erilaisilla mekanismeilla sitoutuneita metallien muotoja. Eri uuttoliuksilla irrotettavien metallifraktioiden sitoutumismekanismien luonnehdinnat eivät edusta eksaktia tietoa, vaan perustuvat oletuksiin kyseisten uuttoliuosten taipumuksesta liuottaa tietyllä tavalla maahan kiinnittyneitä muotoja. Uuttomenetelmän (Tessier ym. 1979, modif. Rauret ym. 1999) soveltuvuus turvemaille oli yksi työn tutkimuskysymyksistä. Tämän tutkimuksen tulokset tukivat sitä, että menetelmä soveltuu myös turvemaille. Tästä osoituksena oli muun muassa havainto siitä, että tutkimuksen maiden orgaanisen aineksen sitomaksi luonnehditut metallien fraktiot olivat pieniä siellä, missä orgaanista ainesta ei juuri esiintynyt, eikä vastaavasti kuningasvesiuuttoisia, maan mineraaliainekseen sitoutuneita, metallien muotoja juuri esiintynyt turvekerroksesta otetuissa näytteissä.

Pärnäsuo turpeenottoalueen metallien (Cd, Cr, Cu, Ni, Zn) fraktioiden summat erosivat samalla menetelmällä määritettyjen Harjavallan maan metallien pitoisuuksista (Kuva 20). Eri metallien keskinäiset suhteet kuitenkin muistuttivat jossain määrin toisiaan pintamaata syvemmissä kerroksissa (20-40 cm ja 40-70 cm), minkä voi havaita kuvan 20 kuvaajien samankaltaisesta muodosta. Kadmiumin fraktioiden summa oli pieni sekä Pärnäsuo että Harjavallan mailla. Sekä Pärnäsuo että Harjavallan maiden kromin ja sinkin fraktioiden summat olivat kuparin ja nikkelin summia suuremmat pintamaata syvemmissä kerroksissa (20-70 cm).



Kuva 20: Pärnänsuon metallien (Cd, Cr, Cu, Ni, Zn) fraktioiden summan (mg/kg) vertailu Harjavallan maan tuloksiin (Kaasalainen & Yli-Halla 2002, Soil 3).

Helppoliukoisten metallien pienet osuudet eivät tukeneet tutkimukselle asetettua hypoteesia, jossa oletettiin näiden pitoisuuksien olevan suuria. Selitys pintamaan pienille osuuksille saattaa olla se, että ainakin osa metalleista olisi muuttunut happamuuden seurauksena niin helppoliukoiseen muotoon, että niitä on päässyt huuhtoutumaan maasta valumavesien mukana. Tällainen ilmiö selittäisi etikkahappouuttoisten metallien pitoisuuksien kasvun siirryttäessä syvemmälle rapautumattomaan maahan, jossa olosuhteiden oletetaan olevan pelkistyneemmät. Oletusta huuhtoutumisesta tukee se, että tiettyjen metallien helppoliukoisia muotoja (vesi- ja etikkahappouuttoisia) esiintyi maan syvimmissä kerroksessa, jossa pH oli korkeimmillaan, kun yleensä maan matalan pH:n ja helppoliukoisten fraktioiden välillä ajatellaan olevan korrelaatio.

Pärnänsuon muokkauskerroksen (0-20 cm) helppoliukoisten metallien osuudet (suhteutettuna semitotaalipitoisuuksiin) erosivat samalla menetelmällä määritetyn Harjavallan maan (Kaasalainen & Yli-Halla 2002) tuloksista (Taulukko 10). Helppoliukoisen kadmiumin osuus oli huomattavasti alhaisempi happamassa Pärnänsuon maassa (pH 3,9 - 4,6) verrattuna Harjavallan maahan, jonka pH oli huomattavasti korkeampi (pH 7,1). Helppoliukoisen kromin osuus oli sen sijaan vähäinen sekä Pärnänsuon että Harjavallan maassa. Kivennäismaan etikkahappouuttoisen kuparin ja sinkin pitoisuudet vastasivat Kaasalainen & Yli-Halla (2002) tutkimuksen tasoa.

Taulukko 10: Pärnäsuo turpeenottoalueen muokkauskerroksen (0-20 cm) helppoliukoisten metallien suhteellisten osuuksien (%) vertailu Harjavallan (Kaasalainen & Yli-Halla 2002) samalla menetelmällä määritettyihin tuloksiin.

Fraktio	Syvyys	Pärnäsuo	Pärnäsuo	Kaasalainen & Yli-Halla 2002 (Soil 3)
	0-20 cm	Turvemaa (pH 3,9)	Kivennäismaa (pH 4,6)	Kivennäismaa (pH 7,1)
Helppoliukoinen (etikkahappouttoinen)*	<b>Cd (%)</b>	4,1	5,8	53
	<b>Cu (%)</b>	2,3	14	11-16
	<b>Ni (%)</b>	7,9	24	11-16
	<b>Zn (%)</b>	19	9,9	< 8
	<b>Cr (%)</b>	1,2	0,7	< 2
	<b>Fe (%)</b>	0,3	0,2	
	<b>Mn (%)</b>	10	5,9	

\* Alkuaineiden etikkahappouttolla määritetyt pitoisuudet suhteutettuna semitotaalipitoisuuksiin.

Maan metallien mobilisoituminen mineraalirakenteista muihin fraktioihin vaikutti lisääntyvän liikuttaessa maan syvemmistä kerroksista kohti hapanta pintaa. Tämä antaa tukea hypoteesille, jonka mukaan turpeenoton kasvattama maan happamoituminen lisääisi metallien liukoisuutta. Maan happamoituminen aiheutti raudan mobilisoitumista lähinnä hydrokseiksi ja oksideiksi, turvemaalla jonkin verran myös orgaaniseen ainekseen. Se, että myös muilla tutkituilla metalleilla esiintyi kohtuullisen paljon hydroksyyliammoniumkloridiuuttoisia muotoja, osoittaa rautayhdisteiden olevan tärkeä sorptiokomponentti maassa. Pärnäsuo maan suuri rautapitoisuus todettiin myös alueen aiemmassa kartoituksessa (Mäkelä 2013).

Tämän tutkimuksen yhtenä päätavoitteista oli arvioida Pärnäsuo tutkimusalueen helppoliukoisten metallien pitoisuuksia, sekä maan happamoitumisen ja turvekerroksen paksuuden vaikutusta metallien mobilisoitumiseen. Näihin tutkimuskysymyksiin vastaamisen kannalta kuningasvesiuuton tuloksia relevantimpia ovat peräkkäisen uuton kolmen ensimmäisen vaiheen fraktiointitulokset. Nämä fraktiot ovat myös ympäristönsuojelullisesta ja kasviravitsemuksellisestä näkökulmasta katsottuna kuningasvesifraktiota tärkeämpiä, koska ne ovat kasveille suoraan tai potentiaalisesti käyttökelpoisessa muodossa. Siksi se, että eri tavoin toteutetut kuningasvesiuutot antoivat erilaisia tuloksia, ei olennaisesti vähennä tulosten käytännön merkitystä; kuningasvesihän uuttaa sellaisia metalleja, jotka eivät todennäköisesti lyhyellä tähtämellä liukene veteen tai ole biosaatavia.

### 9.3. Metallien fraktiot

Metalleja havaittiin kertyvän erityisesti turpeen ja kivennäismaan rajalle, heti turvekerroksen alla olevaan hietamaahan (syvyys 40-70 cm). Tämä havainto oli varsin mielenkiintoinen, sillä hietamaalla, jossa turvekerros oli poistettu kokonaan, pintamaassa ei esiintynyt metallien helppoliukoisia muotoja. Onko tähän maahan alun perin kertynyt metalleja, jotka ovat myöhemmin huuhtoutuneet turvekerroksen poistamisen jälkeen? Kivennäismaan suuret helppoliukoisten metallien pitoisuudet havaittiin syvemmällä maassa, mikä ehkä selittyisi pintamaan metallien huuhtoutumisella tai niiden mobilisoitumisella maan ylemmistä kerroksista syvemmälle.

Kadmiumin helppoliukoisten muotojen vähäinen esiintyminen oli positiivinen tulos, sillä suuret kadmiumin pitoisuudet aiheuttavat merkittävän riskin ympäristölle ja eliöille. Jonkun verran mobilisoitumista oli tapahtunut orgaanisiin rakenteisiin sekä hydroksidien- ja oksidien pinnoille. Etikkahappouuttoisen kromin määrä oli lähes olematon.

Kromin tulokset vastasivat oletuksia. Niukkaliukoinen kromi esiintyi pääosin mineraalirakenteisiin sitoutuneena, eikä maan happamoituminen ollut juuri aiheuttanut sen mobilisoitumista muihin fraktioihin.

Luonteeltaan happamoitumiselle herkän mangaanin helppoliukoisten muotojen osuus on yleensä suuri happamassa maassa, jossa liiallinen mangaaninsaanti saattaa aiheuttaa kasveille jopa myrkytysoireita. Pärnäsuoan helppoliukoisimman mangaanin pitoisuudet olivat kuitenkin varsin pieniä, minkä lisäksi ne vähenivät liikuttaessa syvemmältä kohti hapanta pintamaata. Tämä viittaisi siihen, että mangaania on todennäköisesti päässyt huuhtoutumaan maasta pois valumavesien mukana. Mangaanin ja kromin jakaumia verrattaessa voidaan nähdä niiden muistuttavan paljon toisiaan. Kumpaakaan metallia ei juuri esiinny helppoliukoisena. On kuitenkin huomioitavaa, että nämä kaksi alkuainetta reagoivat maan happamuuteen täysin päinvastaisesti: toisen liukoisuus lisääntyy, toisen alenee. Syyt etikkahappouuttoisten fraktioiden puuttumiseen ovat erilaiset. Happamoitumiselle herkkä mangaani on todennäköisesti päässyt huuhtoutumaan maasta pois, kun niukkaliukoista kromia ei alunperinkään ole todennäköisesti esiintynyt helppoliukoisessa muodossa.

Kuparilla on luontainen taipumus sitoutua orgaanisiin anioneihin, minkä vuoksi orgaanisen fraktion suuri osuus pintamaassa oli odotettavissa. Helppoliukoisen kuparin pitoisuus pieneni maan pintaa kohden liikuttaessa. Syy tähän saattaa olla kuparin huuhtoutuminen valumavesien mukana. Toinen

selitys voisi olla se, ettei helppoliukoista kuparia ole alun perin esiintynyt pintamaassa, vaan sitä on päätyntä sinne maan huokosissa tapahtuvan kapillaarisen veden nousemisen seurauksena.

Sinkin helppoliukoisten muotojen osuudet olivat vähäisiä pintamaassa. Selitys pintamaan pienille helppoliukoisimman sinkin varoille voi olla alkuaineen mobilisoituminen ja huuhtoutuminen maasta valumavesien mukana. Tätä tukevat aiemmissa Suomessa tehdyt tutkimukset, joissa happamien sulfaattimaiden valumavesissä on havaittu tavanomaista korkeampia metallien pitoisuuksia (Åström ja Björklund 1995, Sundström ym. 2002). Lisäksi alkuaineena sinkille on ominaista se, että se on herkkä mobilisoitumaan happamassa ympäristössä. Sinkki ei kuitenkaan ole yhtä herkkä happamoitumiselle kuin mangaani. Pintamaan vähäiset helppoliukoisen sinkin pitoisuudet selittävät myös timotein pieniä pitoisuuksia. Helppoliukoisen sinkin määrä oli suurempi syvemmällä maalla, mutta todennäköisesti timotein juuret eivät ole yltäneen ottamaan ravinnetta sieltä.

#### 9.4. Maan semitotaalipitoisuudet

Tässä tutkimuksessa maan metallien semitotaalipitoisuudet määritettiin sekä mikroaaltouunihajotukseen että kuningasvesikeittoon perustuvalla menetelmällä. Fraktioinnin neljännen vaiheen kuningasvesiuutto tehtiin mikroaaltouunihajotuksella. Eri tavoilla tehtyjen kuningasvesiuuttojen tulosten vertailu osoitti, että analyysin tulos on hyvin altis menetelmissä olevalle vaihtelulle. Näin ollen pelkkä uuttoliuos ei ratkaise sitä, minkälaisia tuloksia analyysissä saadaan. Vaikka kuningasvesi mielletään varsin voimakkaaksi uuttoliuokseksi, sen liuottavan vaikutuksen ei voida kuitenkaan katsoa tarpeeksi vahvaksi irrottamaan näytteestä metallien kokonaismääriä. Vahvasta happoseoksestaan huolimatta kuningasvesi uuttaa lähinnä vain maapartikkelien pintaan kiinnittyneitä metalleja. Tämän perusteella kuningasvesiuuton tuloksia olisi syytä luonnehtia kokonaispitoisuuksien sijaan ”semitotaalipitoisuuksiksi”. Ennen kuningasvesiuuton käytön yleistymistä metallien totaalianalyysiin käytettiin fluorivetyä (HF) sisältäviä happoseoksia, joiden maata liuottavan vaikutuksen on katsottu olevan kuningasvettä voimakkaampi. Fluorivetyhapon käytöstä on kuitenkin pikkuhiljaa luovuttu yhä enemmän sen aiheuttaman työturvallisuusriskin vuoksi. Tulokset osoittivat haudemenetelmän soveltuvan tiettyjä metalleja määrittäessä paremmin kivennäismaalle ja mikroaaltouunihajotuksen turvemaalle. Havainto perustuu huomioon siitä, että useiden metallien (Cu, Fe, Ni ja Zn) fraktioiden summa vastasi hietapitoisella maalla lähes täysin haudemenetelmällä määritettyjä tuloksia ja turvenäytteillä puolestaan mikroaaltouunihajotuksella saatuja pitoisuuksia. Menetelmävariaatioiden vaikutus saatuihin tuloksiin on siis syytä huomioida tutkimusjärjestelyjä suunniteltaessa. Yksi suurimmista

näiden menetelmien välisistä eroista liittyy näytteiden uuttoaikaan, joka on hauteella (esireaktio yön yli + lämmitys hauteella 2 h) suoritettussa kuningasvesiuutossa huomattavasti pidempi, kuin mikroaaltouunihajotuksessa (esireaktio 1 h + mikroaaltouuni ohjelma 45 min, jossa pitoaika 5 min). On todennäköistä, ettei mikroaaltouunissa tehtävän kuningasvesihajotuksen aika riitä maan kivennäisaineksen liuottamiseen, minkä vuoksi fraktioinnin neljännen vaiheen toteuttaminen mikroaaltouunihajotuksella todettiin virheeksi. Edellä mainittu linja ei kuitenkaan toteutunut kaikilla tutkituista metalleista. Kadmiumille ja kromille määritetty fraktioiden summa osoittautui semitotaalipitoisuuksia suuremmaksi. Vastaavan tyyppistä ilmiötä on havaittu Suomessa aiemmin myös maan neljänarvoisen vanadiinin (V) fraktioinnissa (Manninen 2013). Tämä on tietyllä tapaa ymmärrettävä tulos, sillä fraktioinnissa maapartikkelien pinnalta poistetaan monia ainesosia, jonka seurauksena uutta pintaa vapautuu reagoimaan seuraavan uuttoliuoksen kanssa. Näin ollen useassa osassa tehdyn uuton voimakkuus voi olla suurempi kuin yksittäisen kuningasvesiuuton. Kuningasvesiuuton tarkoituksena oli semitotaalipitoisuuksien määrittämisen lisäksi toimia laadunvarmistuskeinona, jonka tavoite oli osoittaa neljän fraktion summan vastaavan suoralla kuningasvesiuutolla määritettyä pitoisuutta. Tämä laadunvarmistuskeino menetetään, jos kuningasvesiuutto on teholtaan riittämätön. Fraktioinnin neljännessä vaiheessa ja semitotaalimäärityksissä olisi syytä käyttää samaa menetelmää vertailukelpoisuuden säilyttämiseksi, minkä vuoksi valitun menetelmän tulee uuttaa maata riittävän tehokkaasti.

Sekä turvekerroksen että kivennäismaan pinnan useiden hivenalkuaineiden (Cd, Cr ja Ni) semitotaalipitoisuudet olivat korkeampia kuin keskimäärin suomalaisen viljelymaan muokkauskerroksessa (Taulukko 11). Sinkin semitotaalipitoisuudet olivat keskimääräistä pienempiä Pärnänsuon maassa, mikä on sopusoinnussa fraktioinnissa määritetyn pintamaan vähäisen helppoliukoisen sinkin osuuden ja timotein alhaisten pitoisuuksien kanssa. Pärnänsuon kuparin semitotaalipitoisuus oli hieman maamme keskiarvoa suurempi kivennäismaan muokkauskerroksessa, kun puolestaan turvekerrokselle määritetty tulos oli merkittävästi alle normaalin tason.



Taulukko 11: Pärnänsoon turpeenottoalueen muokkauskerroksen hivenaineiden (Cd, Cr, Cu, Ni ja Zn) semitotaalipitoisuuksien vertailua niiden keskimääräisiin pitoisuuksiin suomalaisessa viljelymaassa (Mäkelä-Kurtto ym. 2007a).

	Mäkelä-Kurtto ym. 2007b (n = 219)*		Pärnänsoo	
			Mäkelä-Kurtto ym. 2007b (n = 68)*	Pärnänsoo
Menetelmä	ISO 11466	Haudemenetelmä (Luoma & Mäkelä 2014)	ISO 11466	Haudemenetelmä (Luoma & Mäkelä 2014)
Maa	Kivennäismaa		Turvema	
Cd (mg/kg)	0,116	0,431	0,289	0,654
Cr (mg/kg)	20,1	34,8	15,8	17,5
Cu (mg/kg)	13,3	18,9	27,5	12,1
Ni (mg/kg)	8,6	13,5	8,5	11,1
Zn (mg/kg)	40,2	28,7	28,5	9,29

\* n = koejäsenten lukumäärä

## 10. Johtopäätökset

Pärnänsoon kasvinäytteiden metallipitoisuudet olivat yleisesti ottaen alhaisia. Alue tuotti timoteisadon, jonka kemiallinen koostumus vastasi suurelta osin timotein tyypillisiä pitoisuuksia.

Maanäytteiden analysointiin käytetty peräkkäinen uuttomenetelmä soveltuu tämän tutkimuksen tulosten valossa myös turvemaiden metallipitoisuuksien karakterisointiin. Tästä osoituksena oli muun muassa havainto siitä, että tutkimuksen maiden orgaanisen aineksen sitomaksi luonnehditut metallien fraktiot olivat pieniä siellä, missä turvetta ei juuri esiintynyt, eikä vastaavasti kuningasvesiuuttoisia, maan mineraaliainekseen sitoutuneita, metallien muotoja juuri esiintynyt turvekerroksesta otetuissa näytteissä. Menetelmän toistettavuutta ja luotettavuutta olisi syytä kuitenkin tutkia vielä lisää, ennen kuin sen soveltuvuutta voidaan vahvistaa.

Pärnänsoon maasta tutkittujen metallien semitotaalipitoisuudet vaihtelivat merkittävästi. Suurimmat pitoisuudet mitattiin raudalle, pienimmät kadmiumille. Etikkahapolla uuttuvien heppoliukoisten fraktioiden pitoisuudet olivat pieniä ja suuri osa tutkituista metalleista esiintyi mineraalirakeinteisiin sitoutuneina. Maan metallien mobilisoituminen mineraalirakenteista muihin fraktioihin vaikutti

lisääntyvän liikuttaessa maan syvemmistä kerroksista kohti pintaa. Tämä tukee hypoteesia, jonka mukaan turpeenoton kasvattama maan happamoituminen lisää metallien liukoisuutta. Metalleja havaittiin kertyvän erityisesti turpeen ja kivennäismaan rajalle, heti turvekerroksen alla olevaan hietamaahan. Maan happamoituminen aiheutti raudan mobilisoitumista lähinnä hydroksideiksi ja oksideiksi, turvemaalla jonkun verran myös orgaaniseen ainekseen. Myös muilla tutkituilla metalleilla esiintyi kohtuullisen paljon hydroksyyliammoniumkloridiuuttosisia muotoja, mikä osoitti raudan olevan tärkeä sorptiokomponentti maassa.

Turvetuotannon piiristä poistuneiden alueiden maaperän tilan kartoittaminen on tärkeää ennen niiden maatalouskäyttöön ottoa. Viljelymaan ravinnetalouden, sadon laadun ja pellon vesistövaikutusten tunteminen mahdollistaa alueen tehokkaan kunnostamisen maataloudellisesta, ympäristönsuojelullisesta sekä ekonomisesta näkökulmasta. Entisen turpeenottoalueen maaperän mustaliuskepitoisen pohjamaan aiheuttaman ympäristöriskin tunnistaminen ja huomioonottaminen on tärkeää alueen maataloudellista käyttöä suunniteltaessa. Jälkikäyttömuodon valinnassa on tärkeää tuntea maan sulfidikerrosten esiintymisen laajuus sekä alueen happamoitumispotentiaali.

Tämän työn keskeinen tulos oli se, että turpeenoton kasvattama maan happamoituminen lisää metallein liukoisuutta ja vaikuttaa niiden mobilisoitumiseen mustaliuskepitoisessa maassa. Tämä on syytä huomioida vastaavien alueiden turvetuotantoa suunniteltaessa. Tutkimuksen mielenkiinnon kohteena oli Joensuun alueella sijaitsevan turvetuotannosta poistuneen Pärnänsuon maaperän ja kasvillisuuden ominaisuuksien kartoittaminen. Tutkimuksen tulokset ovat kuitenkin sovellettavissa myös muille mustaliuskepitoisen pohjamaan omaavien turvetuotannossa olevien tai sen piiristä poistuneiden alueiden tilan arvioimiseksi.

## 11. Lähdeluettelo

- Barona, A., Romero, F., & Elejalde, C. 1995. Soil-metal interactions: Associations of macroconstituent fractions in selected soils. *Journal of Hazardous Materials* 42: 289–301.
- Boruvka, L., Kozak, J., & Kristoufkova, S. 1997. Heavy metal speciation in polluted soil. *Chemicke Listy* 91: 868–870.
- Brown, P. A., Gill, S. A. & Allen, S. J. 2000. Metal removal from wastewater using peat. *Water Research* 34: 3907-3916.
- Erviö, R. & Palko, J. 1984. Macronutrient and micronutrient status of cultivated acid sulphate soils at Tupos, Finland. *Annales Agriculturae Fenniae* 23: 121-134.
- Erviö, R. & Talvitie, H. 1995. Viljelymaan humuspitoisuuteen ja fysikaaliseen rakenteeseen vaikuttaminen viljelyn keinoin. Maatalouden tutkimuskeskus. Tiedote 11/95: 13-18.
- Grove, J., Fowler, C., & Sumner, M. 1982. Determination of the charge character of selected acid soils. *Soil Science Society of America Journal* 46: 32–38.
- Gupta, S. K., Vollmer, M. K., & Krebs, R. 1996. The importance of mobile, mobilizable and pseudo total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management. *Science of the Total Environment* 178: 11–20.
- Hadzic, M., Postila, H., Österholm, P., Nystrand, M., Pahkakangas, S., Karppinen, A., Arola, M., Nilivaara-Koskela, R., Häkkinen, K., Saukkoriipi, J., Kunnas, S. & Ihme, R. 2014. Sulfaattimailla syntyvän happaman kuormituksen ennakointi- ja hallintamenetelmät. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 17/2014. SuHE-hankkeen loppuraportti. ISBN: 978-952-11-4314-4.
- Herranen, T. 2010. Turpeen rikki- ja kuparipitoisuus Suomen soissa – tuloksia laajasta turveinventoinnista. *Suo* 61 (2): 49-56.
- Ho, Y., Wase, D. & Foster, C. 1995. Batch nickel removal from aqueous solution by *Sphagnum* moss peat. *Water Research* 29: 1327-1332.
- Iivonen, S. 2008. Ympäristöturpeet ja niiden käyttö. Helsingin yliopisto. ISBN: 978-952-10-4156-3.
- ISO 11466: 1995. Soil quality – Extraction of trace elements soluble in aqua regia. 13.080.10.
- Kaasalainen, M. & Yli-Halla, M. 2003. Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils. *Environmental Pollution* 126: 225-233.
- Kabata-Pendias. 2010. Trace Elements in Soil and Plants. Fourth Edition. CRC Press, Boca Raton FL 33487-2742.
- Krishnamurti, G., Huang, P., Van Rees, K., Kozak, L., & Rostad, H. 1995. Speciation of particulate-

bound cadmium of soils and its bioavailability. *Analyst* 120: 659–665.

Kukkonen, I., Sarapää, O. & Heino, T. 1985. Mustaliuskeiden synty, koostumus ja esiintyminen. Geological Survey of Finland. Tutkimusraportti 69: 70-84.

Kähäri, J. & Nissinen, H. 1978. The mineral element contents of timothy (*Phleum pratense* L.) in Finland. II. The elements calcium, magnesium, phosphorus, potassium, chromium, cobalt, copper, iron, manganese, sodium and zinc. *Acta Agriculturae Scandinavica Supplementum* 20: 26-39.

Lauhanen, R. & Laurila, J. 2007. Bioenergian tuotannon haasteet ja tutkimustarpeet. *Metlan työraportteja* 42: 35.

Loukola-Ruskeeniemi, K. 1999. Origin of Black Shales and the Serpentinite-Associated Cu-Zn-Co Ores at Outokumpu, Finland. *Economic Geology* 94: 1007-1028.

Loukola-Ruskeeniemi, K., Gaál, G. & Karppanen, T. 1993. Geochemical and structural characteristics of a sediment-hosted copper deposit at Hammaslahti, Finland: Comparison with Besshitype massive sulfide deposits. Eight Quadrennial IAGOD Symposium 01/1993: 551-569.

Luoma, E. & Mäkelä, M. 2014. Analyysimenetelmät: Märkäpoltttomenetelmät kasvimateriaalin, elintarvikkeen, ravintolisän, rohdosvalmisteiden, orgaanisen maanparannusaineen, kasvualustan, jäteliikkeen, maan, lannan ja tuhkan esikäsittelyyn B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, P, S, Se ja Zn sekä raskasmetallien Al, Ag, As, Au, Ba, Be, Cg, Co, Cr, Ni, Pb, Sb, Sn ja V AAS- tai ICP-määrittämisä varten. Novalab 019.

Manninen, N. 2013. Vanadiinin (IV) sitoutuminen maa-ainekseen ja siihen vaikuttavat tekijät. Helsingin yliopisto. Elintarvike- ja ympäristötieteiden laitos. Maaperä- ja ympäristötiede.

McGrath, D. 1996. Application of single and sequential extraction procedures to polluted and unpolluted soils. *Science of the Total Environment* 178: 37–44.

McKeague, J., & Day, J. 1966. Dithionite- and oxalate- extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Canadian Journal of Soil Science* 46: 13–22.

McLauren, R., Lawson, D., & Swift, R. 1986. The forms of cobalt in some Scottish soils as determined by extraction and isotopic exchange. *Journal of Soil Science* 37: 223–234.

Miller, W., Martens, D., & Zelazny, L. 1986. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Science Society of America Journal* 50: 598–601.

Mäkelä, J. 2013. Pärnäsuo: characteristics of an organic agricultural land with an acid sulfate subsoil. Helsinki University. Department of food and environmental sciences. Environmental soil science.

Mäkelä-Kurtto, R., Erola, M. & Laitonen, A. 2007b. Monitoring programme of Finnish arable land: Aqua regia extractable trace elements in cultivated soils in 1998. *Agrifood Research Reports* 104.

Mäkelä-Kurtto, R., Laitonen, A., Erola, M., Vuorinen, A., Pasanen, T., Rankanen, R., Suominen, K., Laakso, P., Tarvainen, T., Hatakka, T. & Salopelto, J. 2007a. Field balances of trace elements at the farm level on crop and dairy farms in Finland in 2004. *Agrifood Research Reports* 111:131 s.

- Nystrand, M. & Österholm, P. 2013. Metal species in a Boreal river system affected by sulfate soils. *Applied Geochemistry* 31: 133-141.
- Paappanen, T., Leinonen, A., Flyktman, M. & Hillebrandt, K. 2005. Fuel peat industry I Finland. VTT project report PRO2/P2079/05.
- Paasikallio, A. 1978. The mineral element contents of timothy (*Phleum pratense* L.) in Finland. II. The elements aluminium, boron, molybdenum, strontium, lead and nickel. *Acta Agriculturae Scandinavica Supplementum* 20: 40-52.
- Palko, J. 1986. Mineral element content of timothy (*Phleum pratense* L.) in an acid sulphate soil area of Tupos village, Northern Finland. *Acta Agriculturae Scandinavica* 36: 399-409.
- Parat, C., Leveque, J., Dousset, S., Chaussod, R., & Andreux, F. 2003. Comparison of three sequential extraction procedures used to study trace metal distribution in an acidic sandy soil. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 376: 243–247.
- Puustjärvi, V. 1973. Kasvuturve ja sen käyttö. Turveteollisuusliitto ry.
- Rajala, J. 2004. Luonnonmukainen maatalous. Helsingin yliopiston maaseudun tutkimus- ja koulutuskeskus. *Julkaisuja* 80: 490.
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A. & Quevauviller, Ph. 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring* 1: 57–61.
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Lück, D., Yli-Halla, M. Muntau, H. & Quevauviller, Ph. 2001. The certification of the extractable contents (mass fraction) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following a sequential extraction procedure. BCR-701. ISBN: 92-894-0755-7.
- Roitto, M. & Galambosi, B. 2005. Lyijy- ja kadmium rohdos- ja yrttikasveissa. *Maa- ja elintarviketalous* 66: 98s.
- Sauve, S., McBride, M., & Hendershot, W. 1997. Speciation of lead in contaminated soils. *Environmental Pollution* 98: 149–155.
- Schramel, O., Michalke, B., & Kettrup, A. 2000. Study of the copper distribution in contaminated soils of hop fields by single and sequential extraction procedures. *Science of the Total Environment* 263: 11–22.
- Shuman, L. 1983. Sodium hypochlorite methods for extracting microelements associated with soil organic matter. *Soil Science Society of America Journal* 47: 656–660.
- Soon, Y. & Bates, T. 1982. Chemical pools of cadmium, nickel and zinc in polluted soils and some preliminary indications of their availability to plants. *Journal of Soil Science* 33: 477–488.
- Sterckeman, T., Gomez, A. & Ciesielski, H. 1996. Soil and waste analysis for environmental risk assessment in France. *Science of the Total Environment* 178: 63–69.
- Sundström, R., Åström, M. & Österholm, P. 2002. Comparison of the Metal Content in Acid Sulfate Soil Runoff and Industrial Effluents in Finland. *Environmental Science & Technology* 36: 4269-4272.

Svete, P., Milacic, R. & Pihlar, B. 2000. Optimisation of an extraction procedure for determination of total water- soluble Zn, Pb and Cd and their species in soils from a mining area. *Annali di Chimica* 90: 323–334.

Tessier, A., Campbell, P.G.C. & Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51: 844–851.

Virtanen, K. 2011. Turvevarat, turvemaiden käyttö ja turpeen energiakäyttö Suomessa (energianäkökulma). *Geologi* 3: 82-91.

Virtanen, K., Hänninen, P., Kallinen, R.-L., Vartiainen, S., Herranen, T. & Jokisaari, R. 2003. Suomen turvemaat 2000. Geologian tutkimuskeskus. Tutkimusraportti 156: 111.

Virtanen, K. & Lerssi, J. 2006. Mustaliuskekilajin vaikutus turpeen alkuainepitoisuuksiin. Geologian tutkimuskeskus (GTK). Itä-Suomen yksikkö. S42/0000/2006/1.

Yli-Halla, M., Puustinen, M. & Koskiahio, J. 1999. Area of cultivated acid sulfate soils in Finland. *Soil Use and Management* 15: 62-67.

Zeien, H., & Bruemmer, G. 1991. Chemical extraction in the determination of the binding forms of heavy metals in soils. *Berichte aus der Oekologischen Forschung* 6: 62–91.

Åström, M. & Björklund, A. 1995. Impact of acid sulfate soils on stream water geochemistry in western Finland. *Journal of Geochemical Exploration* 55: 163-170.

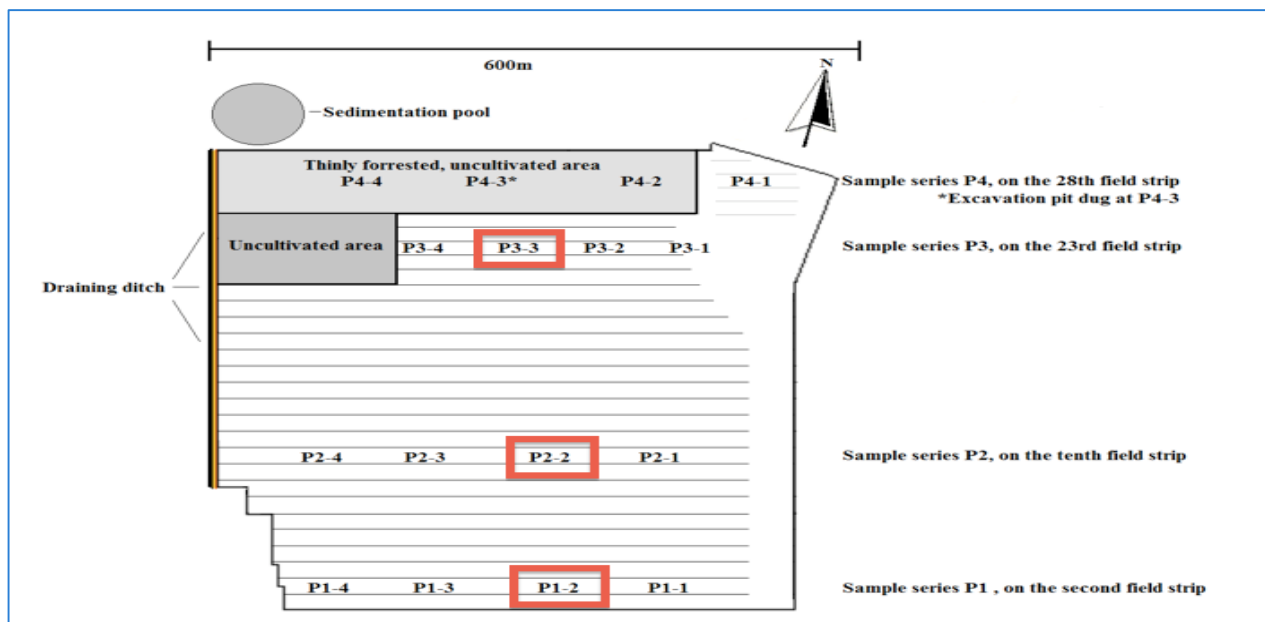
Öster, H. 2012. Rannikkoalueiden happamille sulfaattimaille tehdään yleiskartoitus. Geologian tutkimuskuksen sidosryhmälehti 1/2012.

Österholm, P. & Åström, M. 2008. Meteorological impacts on the water quality in the Pajuluoma acid sulphate area, W. Finland. *Applied Geochemistry* 23: 1594-1606.

## Liite 1: Timoteinäytteiden mittaustulokset

Taulukko 1: *Pärnänsoolla kasvaneen timotein alkuainepitoisuuksia kasvuston tullessa tähkälle.*

	Keskiarvo	Timotei / sarka 2 (vasemmalta) <i>Turvemaa</i>	Timotei / sarka 3 (koivikosta) <i>Kivennäismaa</i>	Timotei / sarka 10 <i>Turvemaa</i>
Kuiva-aine, %	99,7	99,7	99,7	99,7
Ca, g/kg	1,60	1,54	1,28	1,99
P, g/kg	1,66	2,02	1,55	1,40
K, g/kg	20,2	21,6	21,0	18,1
Zn, mg/kg	11,9	12,8	12,7	10,1
Cr, mg/kg	0,86	0,82	0,83	0,93
Cd, mg/kg	< 0,5	0,03	0,03	0,03
Cu, mg/kg	5,18	4,70	6,30	4,55
Ni, mg/kg	1,50	1,20	2,43	0,86
Pb, mg/kg	0,84	0,93	0,85	0,74
Fe, mg/kg	38,9	40,2	33,9	42,6
Mn, mg/kg	66,1	60,3	65,6	72,3



Kuva 1: Pärnänsoon tutkimusalueen näytteenottopisteet P1-1 – P4-4. Kuvan ohuet viivat kuvaavat alueen ojitusta. Tässä tutkimuksessa analysoitiin näytepisteiden P1-2, P2-2 ja P3-3 maita. Pellon omistaa agronomi Pekka Tahvanainen. (Lähde: Mäkelä 2013)



## Liite 2: Maanäytteiden peräkkäisen uuton mittaustulokset

Taulukko 1: Pärnäsuo pintamaa, syvyys 0-20 cm

Fraktio	F1: Etikkahappo		F2: Hydroksyyli-ammoniumkloridi		F3: Vetyperoksidi + ammoniumasetaatti		F4: Kuningasvesi		Semitotaali		Vesiuutto	
Koemaa	Kivennäis-maa (Ht)	Turvemaa (T)	Kivennäis-maa (Ht)	Turvemaa (T)	Kivennäis-maa (Ht)	Turvemaa (T)	Kivennäis-maa (Ht)	Turvemaa (T)	Kivennäis-maa (Ht)	Turvemaa (T)	Kivennäis-maa (Ht)	Turvemaa (T)
Cd, µg/kg	24,9	23,6	321	659	183	107	393	39,8	433	579	7,8	< 0,5
Cr, mg/kg	< 0,5	< 0,5	3,13	1,16	9,82	10,4	42,6	6,29	29,3	16,7	1,50	< 0,5
Cu, mg/kg	< 5	< 5	8,06	< 5	5,32	< 5	3,43	< 5	18,8	14,1	< 5	< 5
Fe, mg/kg	40,4	117	8400	17200	3720	5800	11500	1400	26600	36400	958	50,8
Mn, mg/kg	4,89	4,60	6,69	3,31	16,7	17,7	106	12,4	82,6	46,2	6,24	1,87
Ni, mg/kg	2,88	0,77	2,76	1,78	3,62	3,92	5,05	< 0,5	12,1	9,77	0,95	< 0,5
Zn, mg/kg	< 5	< 5	< 5	< 5	5,25	5,01	16,0	< 5	24,1	10,5	< 5	< 5

Taulukko 2: Pärnäsuo maa, syvyys 20-40 cm

Fraktio	F1: Etikkahappo		F2: Hydroksyyli-ammoniumkloridi		F3: Vetyperoksidi + ammoniumasetaatti		F4: Kuningasvesi		Semitotaali		Vesiuutto	
Koemaa	Kivennäis-maa (Ht)	Turvemaa (T)	Kivennäis-maa (Ht)	Turvemaa (T)	Kivennäis-maa (Ht)	Turvemaa (T)	Kivennäis-maa (Ht)	Turvemaa (T)	Kivennäis-maa (Ht)	Turvemaa (T)	Kivennäis-maa (Ht)	Turvemaa (T)
Cd, µg/kg	2,1	48,5	253	675	25,3	231	576	56,2	400	730	1,8	3,2
Cr, mg/kg	< 0,5	0,53	5,96	1,15	4,21	10,5	63,0	5,44	40,2	18,2	< 0,5	< 0,5
Cu, mg/kg	< 5	< 5	5,33	< 5	< 5	< 5	9,14	< 5	19,1	10,1	< 5	< 5
Fe, mg/kg	80,7	275	6610	17500	364	7730	16200	1240	21100	45300	8,50	75,2
Mn, mg/kg	1,59	27,0	11,2	2,47	10,3	10,4	161	4,95	136	50,5	1,01	24,0
Ni, mg/kg	0,80	2,91	1,81	1,90	2,28	2,38	11,3	< 0,5	14,8	12,4	< 0,5	1,84
Zn, mg/kg	< 5	5,0	5,28	< 5	3,66	< 5	29,9	< 5	33,3	8,10	< 5	< 5

Taulukko 3: Pärnäsuo pohjamaa, syvyys 40-70 cm

Fraktio	F1: Etikkahappo		F2: Hydroksyyli-ammoniumkloridi		F3: Vetyperoksidi + ammoniumasetaatti		F4: Kuningasvesi		<u>Semitotaali</u>		Vesiuutto	
Koemaa	Kivennäis- maa (Ht)	Turvemaa (Ht)	Kivennäis- maa (Ht)	Turvemaa (Ht)	Kivennäis- maa (Ht)	Turvemaa (Ht)	Kivennäis- maa (Ht)	Turvemaa (Ht)	Kivennäis- maa (Ht)	Turvemaa (Ht)	Kivennäis- maa (Ht)	Turvemaa (Ht)
Cd, µg/kg	20,0	111	191	277	113	75,3	479	867	380	752	9,3	54,1
Cr, mg/kg	<0,5	1,47	4,39	7,39	3,22	7,25	54,9	95,2	34,1	57,7	<0,5	<0,5
Cu, mg/kg	6,65	16,7	5,76	15,0	< 5	4,71	8,49	10,1	20,0	44,9	< 5	< 5
Fe, mg/kg	111	758	4720	5620	277	1020	13400	23800	17200	38900	7,30	170
Mn, mg/kg	2,57	24,8	11,2	32,6	9,11	26,5	148	269	129	202	1,98	17,3
Ni, mg/kg	1,53	11,8	1,91	7,54	3,03	8,02	9,18	20,6	15,1	44,6	0,75	7,33
Zn, mg/kg	1,89	10,1	5,93	18,7	3,31	8,33	27,3	48,6	33,4	77,1	0,88	5,33

Taulukko 4: Pärnäsuo pohjamaa, syvyys 70-85 cm

Fraktio	F1: Etikkahappo		F2: Hydroksyyli-ammoniumkloridi		F3: Vetyperoksidi + ammonium-asetaatti		F4: Kuningasvesi		<u>Semitotaali</u>		Vesiuutto	
Koemaa	Kivennäis- maa (Ht)	Turvemaa (Ht)	Kivennäis- maa (Ht)	Turvemaa (Ht)	Kivennäis- maa (Ht)	Turvemaa (Ht)	Kivennäis- maa (Ht)	Turvemaa (Ht)	Kivennäis- maa (Ht)	Turvemaa (Ht)	Kivennäis- maa (Ht)	Turvemaa (Ht)
Cd, µg/kg	69,4	58,3	157	148	17,5	95,7	478	628	421	484	25,5	5,7
Cr, mg/kg	0,66	0,74	2,79	3,85	2,58	3,16	63,0	74,6	31,3	44,0	< 0,5	< 0,5
Cu, mg/kg	10,4	14,0	7,78	8,33	< 5	< 5	6,34	6,92	28,5	30,4	< 5	< 5
Fe, mg/kg	225	429	3410	3140	330	347	16200	17200	16900	20900	41,3	131
Mn, mg/kg	13,9	12,3	30,8	17,1	8,32	9,28	167	228	170	202	7,58	6,06
Ni, mg/kg	13,4	5,57	4,61	4,61	5,05	4,31	10,8	14,8	33,5	27,3	8,25	1,79
Zn, mg/kg	14,8	4,93	13,0	9,50	5,70	4,11	30,4	37,8	58,0	51,2	7,86	1,35

### Liite 3: Semitotaalipitoisuudet ja fraktioiden summat

Taulukko 1: Pärnäsuo turpeenottoalueen maan metallien semitotaalipitoisuuksia ja fraktioiden summia (mg/kg) näytteenottosyvyydellä 0-20 cm.

Metalli	Kivennäismaa (Ht)			Turvema (T)		
	Mikroaaltouuni	Haude	Fraktioiden summa	Mikroaaltouuni	Haude	Fraktioiden summa
<b>Cd (mg/kg)</b>	0,5	0,43	0,92	0,7	0,58	0,83
<b>Cr (mg/kg)</b>	20,7	29,3	55,7	13,7	16,7	18,0
<b>Cu (mg/kg)</b>	12,7	18,8	19,4	8,27	14,1	6,13
<b>Fe (mg/kg)</b>	16600	26600	23600	23400	36400	24500
<b>Mn (mg/kg)</b>	101	82,6	134	50,7	46,2	38
<b>Ni (mg/kg)</b>	8,07	12,1	14,3	5,12	9,77	6,48
<b>Zn (mg/kg)</b>	15,5	24,1	26,4	9,76	10,5	10,9

Taulukko 2: Pärnäsuo turpeenottoalueen maan metallien semitotaalipitoisuuksia ja fraktioiden summia (mg/kg) näytteenottosyvyydellä 20-40 cm

Metalli	Kivennäismaa (Ht)			Turvema (T)		
	Mikroaaltouuni	Haude	Fraktioiden summa	Mikroaaltouuni	Haude	Fraktioiden summa
<b>Cd (mg/kg)</b>	0,35	0,43	0,86	0,9	0,73	1,01
<b>Cr (mg/kg)</b>	18,9	40,2	73,5	14,6	18,2	17,6
<b>Cu (mg/kg)</b>	7,04	19,1	19,4	5,58	10,1	5,55
<b>Fe (mg/kg)</b>	11300	21100	23300	31700	45300	26700
<b>Mn (mg/kg)</b>	105	136	184	56,6	50,5	44,8
<b>Ni (mg/kg)</b>	6,26	14,8	16,1	6,54	12,4	7,20
<b>Zn (mg/kg)</b>	16,4	33,3	39,9	7,6	8,1	9,44

Taulukko 3: Pärnänsuon turpeenottoalueen maan metallien semitotaalipitoisuuksia ja fraktioiden summia (mg/kg) näytteenottosyvyydellä 40-70 cm

Metalli	Kivennäismaa (Ht)			Turvemaata (Ht)		
	Mikroaaltouuni	Haude	Fraktioiden summa	Mikroaaltouuni	Haude	Fraktioiden summa
<b>Cd (mg/kg)</b>	0,32	0,38	0,80	0,59	0,75	1,33
<b>Cr (mg/kg)</b>	17,5	34,1	62,9	32,7	57,7	111
<b>Cu (mg/kg)</b>	9,03	22,6	22,3	19,5	44,9	46,5
<b>Fe (mg/kg)</b>	9620	17200	18500	17900	38900	31200
<b>Mn (mg/kg)</b>	104	129	171	178	202	353
<b>Ni (mg/kg)</b>	6,39	15,1	15,7	20,6	44,6	48,0
<b>Zn (mg/kg)</b>	16,7	33,4	38,4	40	77,1	85,8

Taulukko 4: Pärnänsuon turpeenottoalueen maan metallien semitotaalipitoisuuksia ja fraktioiden summia (mg/kg) näytteenottosyvyydellä 70-85 cm.

Metalli	Kivennäismaa (Ht)			Turvemaata (Ht)		
	Mikroaaltouuni	Haude	Fraktioiden summa	Mikroaaltouuni	Haude	Fraktioiden summa
<b>Cd (mg/kg)</b>	0,31	0,42	0,72	0,45	0,55	1,03
<b>Cr (mg/kg)</b>	16,8	31,3	62,2	26,6	47,9	91,2
<b>Cu (mg/kg)</b>	11,5	28,5	27,6	14,7	34,5	35,2
<b>Fe (mg/kg)</b>	8790	16900	17400	13200	27100	23700
<b>Mn (mg/kg)</b>	110	170	220	152	219	292
<b>Ni (mg/kg)</b>	13,7	33,5	33,8	14,6	32,3	34,6
<b>Zn (mg/kg)</b>	27	58	63,9	30,4	58,3	64,3

## Liite 4: Maan vesiuuton mittaustulokset

Taulukko 1: Maan vesiuuton mittaustuloksia

	Kivennäismaa				Turvema			
Syvyys (cm)	0-20	20-40	40-70	70-85	0-20	20-40	40-70	70-85
Cd, µg/kg	7,78	1,79	9,30	25,5	0	3,20	54,1	7,37
Cr, mg/kg	1,50	0,02	0,01	0,02	0,08	0,07	0,08	0,17
Cu, mg/kg	0,40	0,02	0,67	1,47	0	0	4,07	1,12
Fe, mg/kg	958	8,50	7,30	41,3	50,8	75,2	170	103
Mn, mg/kg	6,24	1,01	1,98	7,58	1,87	24,0	17,3	5,93
Ni, mg/kg	0,95	0,33	0,78	8,25	0	1,84	7,33	2,00
Zn, mg/kg	1,42	0,39	1,17	8,96	0,14	3,91	6,83	1,35